

27.08.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年10月16日

出 願 番 号
Application Number:

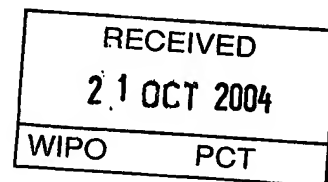
特願2003-356963

[ST. 10/C]:

[JP 2003-356963]

出 願 人
Applicant(s):

東京応化工業株式会社

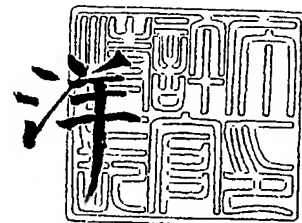


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3090769

【書類名】 特許願
【整理番号】 PTOA-15635
【提出日】 平成15年10月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09D 5/00
G03F 7/11 501
G03F 7/20 521

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
内
【氏名】 平山 拓

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
内
【氏名】 遠藤 浩太郎

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
内
【氏名】 吉田 正昭

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
内
【氏名】 脇屋 和正

【特許出願人】
【識別番号】 000220239
【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100089118
【弁理士】
【氏名又は名称】 酒井 宏明

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-300666
【出願日】 平成15年 8月25日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 036711
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0217847

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

非水性液体を介してレジスト膜へ選択的に光を照射する液浸露光プロセスに用いて好適なレジスト保護膜を形成するための液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料であって、

水溶性およびアルカリ可溶性膜形成成分から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。

【請求項 2】

前記液浸露光プロセスが、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気より屈折率が高い所定厚さの前記非水性液体を介在させた状態で、前記レジスト膜を露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる構成であることを特徴とする請求項 1 に記載の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。

【請求項 3】

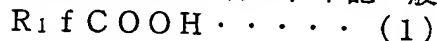
さらに、酸発生剤および酸性化合物の中から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれか 1 項に記載の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。

【請求項 4】

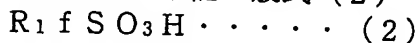
前記酸性化合物が、少なくともフッ素化炭化水素基を有する、カルボン酸、スルホン酸、及びスルホニル化合物の中から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 3 に記載の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。

【請求項 5】

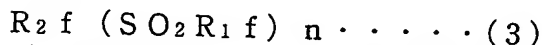
前記酸性化合物が、下記一般式 (1)



(一般式 (1) 中、 $R_1 f$ は、炭素原子数 1 ~ 20 の飽和または不飽和の炭化水素基の水素原子の一部または全部をフッ素原子で置き換えたフッ素化炭化水素基である) で表される化合物、下記一般式 (2)



(一般式 (2) 中、 $R_1 f$ の定義は同上である) で表される化合物、および、下記一般式 (3)



(一般式 (3) 中、 $R_1 f$ の定義は同上であり、 $R_2 f$ は、炭素原子数 1 ~ 20 の飽和または不飽和、フッ素原子置換または非置換の炭化水素基あるいはアミノ基であり、 n は 1 ~ 4 の整数である) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。

【請求項 6】

さらに、含窒素化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。

【請求項 7】

前記含窒素化合物が、第 4 級アンモニウム水酸化物、及びアルカノールアミン化合物の中から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 6 に記載の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。

【請求項 8】

前記含窒素化合物が、アミノ酸誘導体から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 6 に記載の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。

【請求項 9】

前記非水性液体が、フッ素系液体であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。

【請求項 10】

保護膜の形成対象である前記レジスト膜が、(A) (i) フッ素原子またはフッ素化アル

キル基および(ii)アルコール性水酸基を共に有する脂肪族環式基を含むアルカリ可溶性の構成単位(a1)を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体、および(B)光照射により酸を発生する酸発生剤を含有してなるレジスト組成物を用いて形成されたものであることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。

【請求項11】

前記液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料のpHが、2.4～2.8の範囲であることを特徴とする請求項1～10のいずれか一つに記載の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料。

【請求項12】

非水性液体を介してレジスト膜へ選択的に光を照射する液浸露光プロセスに用いて好適な液浸露光プロセス用レジスト保護膜であって、

請求項1～11のいずれか一つに記載の保護膜形成用材料を用いて前記レジスト膜上に形成されたものであることを特徴とする液浸露光プロセス用レジスト保護膜。

【請求項13】

基板上にレジスト膜を形成し、

前記レジスト膜の上に、請求項1～11のいずれか一つに記載の保護膜形成材料からなる保護膜を形成し、

前記レジスト膜と前記保護膜とが積層された前記基板の少なくとも前記保護膜上に直接所定厚みの液浸露光用非水性液体を配置し、

前記液浸露光用非水性液体および前記保護膜を介して前記レジスト膜に選択的に光を照射し、必要に応じて加熱処理を行い、

前記照射後のレジスト膜を現像処理すると同時に前記保護膜を除去し、レジストパターンを得ることを含む、液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料、該保護膜形成材料からなるレジスト保護膜、および該レジスト保護膜を用いたレジストパターン形成方法

【技術分野】**【0001】**

本発明は、液浸露光 (Liquid Immersion Lithography) プロセスに、中でも、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達する経路の少なくとも前記レジスト膜上に空気より屈折率の大きい所定厚さの非水性液体を介在させた状態で前記レジスト膜を露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる構成の液浸露光プロセスに用いて好適なレジスト保護膜形成用材料、該保護膜形成材料によって形成されたレジスト保護膜、および前記保護膜を用いたレジストパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

半導体デバイス、液晶デバイス等の各種電子デバイスにおける微細構造の製造には、リソグラフィー法が多用されているが、デバイス構造の微細化に伴って、リソグラフィー工程におけるレジストパターンの微細化が要求されている。

【0003】

現在では、リソグラフィー法により、例えば、最先端の領域では、線幅が90nm (90nmノード) 程度の微細なレジストパターンを形成することが可能となっているが、今後はさらに微細なパターン形成が要求される。

【0004】

このような90nmより微細なパターン形成を達成させるためには、露光装置とそれに対応するレジストの開発が第1のポイントとなる。露光装置においては、F₂エキシマレーザー、EUV (極端紫外光)、電子線、X線、軟X線等の光源波長の短波長化やレンズの開口数 (NA) の増大等が開発ポイントとしては一般的である。

【0005】

しかしながら、光源波長の短波長化は高額な新たな露光装置が必要となるし、また、高NA化では、解像度と焦点深度幅がトレードオフの関係にあるため、解像度を上げて焦点深度幅が低下するという問題がある。

【0006】

最近、このような問題を解決可能とするリソグラフィー技術として、液浸露光 (リキッドイマージョンリソグラフィー) 法という方法が報告されている (例えば、非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3)。この方法は、露光時に、レンズと基板上のレジスト膜との間の少なくとも前記レジスト膜上に所定厚さの純水またはフッ素系不活性液体等の液状屈折率媒体 (屈折率液体、液浸液) を介在させるというものである。この方法では、従来は空気や窒素等の不活性ガスであった露光光路空間を屈折率 (n) のより大きい液体、例えば純水等で置換することにより、同じ露光波長の光源を用いてもより短波長の光源を用いた場合や高NAレンズを用いた場合と同様に、高解像性が達成されると同時に焦点深度幅の低下もない。

【0007】

このような液浸露光を用いれば、現存の装置に実装されているレンズを用いて、低コストで、より高解像性に優れ、かつ焦点深度にも優れるレジストパターンの形成を実現できるため、大変注目されている。

【0008】

しかしながら、上述のような液浸露光プロセスにおいては、露光時にレジスト膜が直接に屈折率液体 (液浸液) に接触するので、レジスト膜は液体による侵襲を受けることになる。

【0009】

そこで、本発明者らは従来のレジスト膜の表面に特定の保護膜を一時的に形成することによって、液浸露光中のレジスト膜の変質および使用液体の変質を同時に防止し、液浸露

光を用いた高解像性レジストパターンの形成を可能とすることに成功している。この特定の保護膜は、詳しくは、フッ素置換ポリマーを少なくとも含有する液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料の開発により得られたものである。

【0010】

【非特許文献1】Journal of Vacuum Science & Technology B (ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー) (J. Vac. Sci. Technol. B) ((発行国) アメリカ)、1999年、第17巻、6号、3306-3309頁

【非特許文献2】Journal of Vacuum Science & Technology B (ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー) (J. Vac. Sci. Technol. B) ((発行国) アメリカ)、2001年、第19巻、6号、2353-2356頁

【非特許文献3】Proceedings of SPIE Vol.4691 (プロシーディングスオブエスピーアイ) ((発行国) アメリカ) 2002年、第4691巻、459-465頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、半導体業界では、45nmノード以下の更なる微細かつ高解像度なパターン形成が求められており、そのような要求に答えるためには、193nm以下の波長、特に157nm以下の波長に適した液浸露光法の開発が必要となっている。そこで、液浸用液体、保護膜、レジストのそれぞれの観点から研究開発がなされている。

【0012】

液浸用液体の観点から言うと、F₂エキシマレーザー光(157nm)を使用した場合に、液浸用液体に求められる性質としては、高透明性であることと高屈折率であることが挙げられる。このような性質を備える液体としては、フッ素系液体に代表される非水性液体が好適であることが知られている。

【0013】

このフッ素系液体を液浸用液体として用い、波長157nmで液浸露光を行なった場合、理論的には露光波長は120nmまで低波長化できる。しかしながら、現在行なわれている、水(屈折率1.46程度)を液浸用液体として波長193nmで液浸露光を行う場合、露光波長は130nmとなり、上述のフッ素系液体を液浸用液体として用い、波長157nmで液浸露光を行なう場合と比較して、わずか10nm程度の露光光源のシュリンク(低波長化)が達成されるに過ぎない。

【0014】

このわずか10nm程度の露光光源のシュリンクのために、フッ素系液体を液浸用液体として用いた波長157nmでの液浸露光の様々な条件設定等を行なうことは、労力対効果を考えた際、実用的でない。

【0015】

上述の点を考慮すると、水を液浸用液体として用い、波長193nmで液浸露光を行なう場合に比較して、波長157nmで液浸露光を行なうことによる実用レベルでのメリットを出すためには、屈折率が、最低1.5、好ましくは1.7の液浸用液体を用い、露光波長を90nm程度にまでシュリンクする必要がある。

【0016】

このような屈折率が最低でも1.5というような高屈折率を有する液浸用液体は、現時点では未だ実用に供されていないが、最近の技術動向から考えて、フッ素系液体代表される非水性液体において、高屈折率を有する液浸用液体が開発され、提供されるのは、時間の問題であると考えられる。そこで、近々に提供されるであろう高屈折率の非水性液体に適する保護膜を予め提供しておくことは、前述の45nmノード以下の微細かつ高解像度なパターン形成を可能とするためには非常に重要である。

【0017】

本発明者らは、上述したようにフッ素置換ポリマーを少なくとも含有する液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料の開発に成功しているが、これは主に水性液浸用液体を念頭に置いた保護膜を形成するためのものであり、フッ素系液体に代表される非水性液体を液浸用液体として選択した場合、上述のフッ素置換ポリマーを少なくとも含有する液浸露光プロセス用レジスト保護膜は侵食されてしまう。その結果、露光時にレジスト膜が直接に屈折率液体（液浸液）に接触し、レジスト膜は液体による侵襲を受け、液浸露光中のレジスト膜の変質および使用液体の変質を引き起こしてしまう。よって、本発明者らが先に開発した保護膜は使用に適さないこととなる。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明者らは、上記課題を解決するために高透明性および高屈折率を有するフッ素系液体に代表される非水性液体を用いた場合に好適な液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料について鋭意研究を進めたところ、水溶性及びアルカリ可溶性膜形成成分から選ばれる少なくとも1種を含有させて液浸露光プロセス用レジスト保護膜を形成すればフッ素系液体に侵食されないことを見だし、この知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

【0019】

本発明はかかる知見に基づいてなされたもので、本発明の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料は、非水性液体を介してレジスト膜へ選択的に光を照射する液浸露光プロセスに用いて好適なレジスト保護膜を形成するための液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料であって、水溶性及びアルカリ可溶性膜形成成分から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする。

【0020】

前記構成において、液浸露光プロセスは、中でも、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気より屈折率が大きい所定厚さの前記非水性液体を介在させた状態で、前記レジスト膜を露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる構成のものが好適である。

【0021】

また、本発明の液浸露光プロセス用レジスト保護膜は、非水性液体を介してレジスト膜へ選択的に光を照射する液浸露光プロセスに用いて好適な液浸露光プロセス用レジスト保護膜であって、前記保護膜形成用材料が前記レジスト膜上に形成されていることを特徴とする。

【0022】

また、本発明のレジストパターン形成方法は、基板上にレジスト膜を形成し、前記レジスト膜の上に、前記保護膜形成材料からなる保護膜を形成し、前記レジスト膜と前記保護膜とが積層された前記基板の少なくとも前記保護膜上に直接所定厚みの液浸露光用非水性液体を配置し、前記液浸露光用非水性液体および前記保護膜を介して前記レジスト膜に選択的に光を照射し、必要に応じて加熱処理を行い、前記照射後のレジスト膜を現像処理すると同時に前記保護膜を除去し、レジストパターンを得ることを含む。

【0023】

また、本発明は液浸露光プロセスに用いて好適なレジスト保護膜を提供するものであるが、レジスト膜上に保護膜を形成した場合、液浸露光前に大気中のアミンに触れることによりレジスト膜表面の酸が失活されるのを防ぐことができるという副次的効果も有する。すなわち、大気中のアミン濃度が5 p p b程度の環境においては、レジスト露光時に発生する酸の失活に起因し、レジストパターンの形状が劣化することが知られており、本発明保護膜を用いることにより、前記大気中のアミン等の環境要因に対するレジスト膜の耐性を向上することができる。

【0024】

なお、また、本出願人が出願した特開平8-15859号公報には、水溶性膜形成成分

と酸性化合物および酸発生剤の中から選ばれる少なくとも1種とを含有してなるレジスト用塗布液およびこれを用いたレジスト材料（以下、「公開レジスト材料」という）が公開されているが、この公開レジスト材料は、「近年の半導体素子製造分野における加工寸法の微細化に十分対応できる反射防止膜の効果を保持しつつ、併せて塗布装置等の機器類の腐食も防止し得るレジスト用塗布液を提供すること、あるいはまた干渉防止膜の均一性を図り、塗布むらのない干渉防止膜が形成でき、マスクパターンどおりのレジストパターンが得られるレジスト用塗布液を提供すること、およびこれらレジスト用塗布液を用いたレジスト材料を提供する」ことを目的としており、液浸露光に適したレジスト保護膜を提供するという本発明の目的とは相違しており、その作用、効果も明らかに異なっている。

【0025】

また、本発明の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料は、液浸露光プロセスという特殊なリソグラフィ技術のために、一から予断を混じさせること無く、非水性液体に対して最適な耐性を発揮する組成を追求した結果得られたものであり、前記公報に開示の発明と独立に成されたものである。ちなみに、前記公報にはそもそも液浸露光という技術思想は示唆されておらず、その公開レジスト材料が、液浸露光プロセスに用い得るかは全く不明である。

【0026】

なお、本発明者らは、本発明をなすに当たって、液浸露光工程を含むレジストパターン形成方法に用いるレジスト膜の適性を評価する方法について、以下のように分析し、その分析結果に基づいて、レジスト組成物およびこの組成物を用いたレジストパターン形成方法を評価した。

【0027】

すなわち、液浸露光によるレジストパターン形成性能を評価するには、(i) 液浸露光法による光学系の性能、(ii) 液浸用液体に対するレジスト膜からの影響、(iii) 液浸用液体によるレジスト膜の変質、の3点が確認できれば、必要十分であると判断される。

【0028】

(i) の光学系の性能については、例えば、表面耐水性の写真用の感光板を水中に沈めて、その表面にパターン光を照射する場合を想定すれば明らかなように、水面と、水と感光板表面との界面とにおいて反射等の光伝搬損失がなければ、後は問題が生じないことは、原理上、疑いがない。この場合の光伝搬損失は、露光光の入射角度の適正化により容易に解決できる。したがって、露光対象であるものがレジスト膜であろうと、写真用の感光版であろうと、あるいは結像スクリーンであろうと、それらが液浸用液体に対して不活性であるならば、すなわち、液浸用液体から影響も受けず、液浸用液体に影響も与えないものであるならば、光学系の性能には、なんら変化は生じないと考え得る。したがって、この点については、新たに確認実験するには及ばない。

【0029】

(ii) の液浸用液体に対するレジスト膜からの影響は、具体的には、レジスト膜の成分が液中に溶け出し、液浸用液体の屈折率を変化させることである。液浸用液体の屈折率が変化すれば、パターン露光の光学的解像性は、変化を受けるのは、実験するまでもなく、理論から確実である。この点については、単に、レジスト膜を液浸用液体に液浸した場合、ある成分が溶け出して、液浸用液体の組成が変化していること、もしくは屈折率が変化していることを確認できれば、十分であり、実際にパターン光を照射し、現像して解像度を確認するまでもない。

【0030】

これと逆に、液浸用液体中のレジスト膜にパターン光を照射し、現像して解像性を確認した場合には、解像性の良否は確認可能でも、液浸用液体の変質による解像性への影響なのか、レジスト膜の変質による解像性の影響なのか、あるいは両方なのかが、区別できなくなる。

【0031】

(iii) の液浸用液体によるレジスト膜の変質によって解像性が劣化する点については

、「選択的露光と露光後加熱（PEB）の間に液浸用液体を、例えば、シャワーのようにレジスト膜にかけて接触させる処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試験で十分である。しかも、この評価方法では、レジスト膜に液浸用液体を直に振りかけることになり、液浸条件としては、より過酷となる。かかる点についても、完全液浸状態で露光を行う試験の場合には、液浸用液体の変質による影響なのか、レジスト組成物の液浸用液体による変質が原因なのか、あるいは双方の影響により、解像性が変化したのかが判然としない。

【0032】

前記現象(ii)と(iii)とは、表裏一体の現象であり、レジスト膜の液浸用液体によるパターン形状の悪化や感度劣化などの変質程度を確認することによって、把握できる。従って、(iii)の点についてのみ検証行なえば(ii)の点に係る検証も含まれる。

【0033】

このような分析に基づき、液浸露光プロセスに好適な新たな膜形成材料から形成されるレジスト保護膜の液浸露光適性を、「選択的露光と露光後加熱（PEB）の間に液浸液体を、例えば、シャワーのようにレジスト保護膜にかけて接触させる処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試験（以下、「評価試験1」という）により、確認した。

【0034】

さらに、実際の製造工程をシミュレートした「露光のパターン光をプリズムによる干渉光をもって代用させて、試料（保護膜付きのレジスト膜）を実際液浸状態に置き、露光させる構成の（2光束干渉露光法）」という評価試験（以下、「評価試験2」という）も行なって確認した。

【0035】

さらに、液浸用液体に対するレジスト保護膜の耐性について、極微量な膜厚変化を膜の重量変化に基づいて検出する方法として、水晶振動子法（水晶天秤：Quartz Crystal Microbalanceを用いた膜厚測定法）による評価試験（以下、「評価試験3」という）によっても、確認した。

【発明の効果】

【0036】

本発明により、高透明性および高屈折率を有するフッ素系液体に代表される非水性液体を用いた、液浸露光プロセスに用いて好適な液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料および該レジスト保護膜形成用材料からなるレジスト保護膜を提供することができる。また、該レジスト保護膜形成用材料からなるレジスト保護膜を設ける工程を含む、液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0037】

以下に、本発明の実施形態について説明する。

(I) 液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料

本発明の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料は、非水性液体を介してレジスト膜へ選択的に光を照射する液浸露光プロセスに用いて好適なレジスト保護膜を形成するための液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料であって、水溶性及びアルカリ可溶性膜形成成分から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする。

【0038】

本発明の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料に用いられる水溶性膜形成成分については、水溶性又はアルカリ可溶性を有し、かつ照射光に対して透過性を有するものであれば、どのようなものを用いてもよく、特に限定されないが、例えば、i) スピン塗布法など慣用的な塗布手段により均一な塗膜を形成することができること、ii) ホトレジスト膜上に塗膜しても、ホトレジスト膜との間に変質層を形成しないこと、iii) 活性光線に十分に透過することができること、iv) 吸収係数の小さい透明性の高い被膜を形成できること等の特性を有するものを用いるのが好ましい。

【0039】

このような水溶性膜形成成分としては、例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテートヘキサヒドロフタレート、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース系重合体；N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N，N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N，N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N，N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリン、アクリル酸等を単量体とするアクリル酸系重合体；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等のビニル系重合体；等を挙げることができる。これらの中でも、分子中に水酸基を有しない水溶性ポリマーであるアクリル酸系重合体やポリビニルピロリドン等が好適である。これら水溶性膜形成成分は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0040】

本発明の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料に用いられるアルカリ可溶性膜形成成分としては、例えば、フェノール類（フェノール、m-クレゾール、キシレノール、トリメチルフェノールなど）と、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、ホルムアルデヒド前駆体、プロピオンアルデヒド、2-ヒドロキシベンズアルデヒド、3-ヒドロキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシベンズアルデヒドなど）及び／又はケトン類（メチルエチルケトン、アセトンなど）とを、酸性触媒存在下に縮合して得られるノボラック樹脂；ヒドロキシスチレンの単独重合体や、ヒドロキシスチレンと他のスチレン系単量体との共重合体、ヒドロキシスチレンとアクリル酸又はメタクリル酸あるいはその誘導体との共重合体などのヒドロキシスチレン系樹脂が挙げられる。これらアルカリ可溶性膜形成成分は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0041】

上記水溶性膜形成成分とアルカリ可溶性膜形成成分のうち、本発明の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料に用いられる膜形成成分として好ましくは、水溶性膜形成成分である。

【0042】

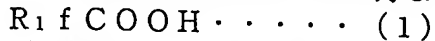
本発明の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料は、さらに、酸発生剤および酸性化合物の中から選ばれる少なくとも1種を含有してもよい。本発明の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料に用いられる酸発生剤は増幅型レジストに用いられる公知の化合物を用いることができる。その具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリ(p-tert-ブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネートなどのオニウム塩などが挙げられる。

【0043】

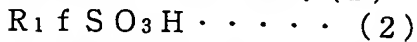
本発明の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料に用いられる酸性化合物としては、例えば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸などの有機酸を挙げることができる。これら有機酸は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0044】

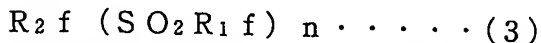
上記酸性化合物の中でも好ましい酸として、下記一般式(1)



(一般式(1)中、 R_1f は、炭素原子数1~20の飽和または不飽和の炭化水素基の水素原子の一部または全部をフッ素原子で置き換えたフッ素化炭化水素基である)で表される化合物、下記一般式(2)



(一般式(2)中、 R_1f の定義は同上である)で表される化合物、および、下記一般式(3)



(一般式(3)中、 R_1f の定義は同上であり、 R_2f は、炭素原子数1~20の飽和または不飽和、フッ素原子置換または非置換の炭化水素基あるいはアミノ基であり、 n は1~4の整数である)で表される化合物が挙げられる。

【0045】

ここで、上記一般式(1)で表されるフッ素置換カルボン酸としては、パーフルオロヘプタン酸、パーフルオロオクタン酸等が挙げられ、また上記一般式(2)で表されるフッ素置換スルホン酸としては、パーフルオロプロピルスルホン酸、パーフルオロオクチルスルホン酸、パーフルオロデシルスルホン酸等が挙げられる。具体的には、例えばパーフルオロヘプタン酸はEF-201等として、パーフルオロオクチルスルホン酸はEF-101等として(いずれもトーケムプロダクツ(株)製)市販されており、これらを好適に用いることができる。

【0046】

上記一般式(3)で表されるフッ素置換スルホニル化合物としては、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メタン、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アンモニウム、ビス(ヘプタフルオロエチルスルホニル)アンモニウムなどが挙げられる。

【0047】

また、保護膜として酸性度をあげる必要がある場合、炭素数1~4のフッ素置換スルホン酸及び/又はスルホニル化合物と、炭素数5以上のフッ素置換スルホン酸及び/又はスルホニル化合物で表される化合物とを組み合わせ用いればよい。

このような酸性化合物及び/又は酸発生剤を添加することにより、レジストパターンの形状改善の効果、さらには保護膜形成用材料の経時安定化効果を得ることができる。

【0048】

本発明の上記液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料は、通常水溶液の形で用いられ、水溶性およびアルカリ可溶性膜形成成分の含有量は0.5~10.0重量%であるのが好ましく、前記酸発生剤および酸性化合物の中から選ばれる少なくとも1種の含有量は、1.0~15.0重量%であるのが好ましい。

最終的に得られる液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料のpHは、特に限定されないが、好ましくは酸性である。パターン膜べりが改善し、パターンの矩形性が上昇する点から、pHは2.4~2.8がさらに好ましい。

【0049】

本発明の上記液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料は、さらに含窒素化合物を含有してもよい。好適な含窒素化合物として、例えば第4級アンモニウム水酸化物、アルコールアミン化合物、アミノ酸誘導体などが挙げられる。

【0050】

第4級アンモニウム水酸化物としては、テトラメチルアンモニウム水酸化物、テトラエチルアンモニウム水酸化物、テトラプロピルアンモニウム水酸化物、テトラブチルアンモニウム

ウム水酸化物、メチルトリプロピルアンモニウム水酸化物、メチルトリブチルアンモニウム水酸化物等が挙げられる。

【0051】

アルカノールアミン系化合物としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等が挙げられる。

【0052】

アミノ酸誘導体としては、例えばグリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、プロリン、フェニルアラニン、トリプトファン、メチオニン、セリン、トレオニン、システイン、チロシン、アスパラギン、グルタミン、アスパラギン酸、グルタミン酸、リシン、アルギニン、ヒスチジン、4-ヒドロキシプロリン、デスモシン、γ-アミノブチル酸、β-シアノアラニンなどが挙げられる。

【0053】

含窒素化合物を添加することにより保護膜形成材料のpHを微調整することができ、ひいてはレジストパターン形状改善の効果を得ることができる。

【0054】

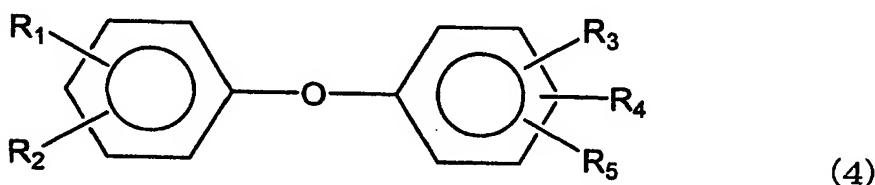
また、本発明の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料は、上述のように通常、水溶液の形で使用されるが、イソプロピルアルコール等のアルコール系有機溶剤を含有させると酸性化合物および酸発生剤の中から選ばれる少なくとも1種の溶解性が向上し、塗膜の均一性が改善されるので、必要に応じアルコール系有機溶剤を添加してもよい。このアルコール系有機溶剤の添加量は、塗布液全量に対し20重量%までの範囲で選ぶのがよい。さらに本発明の上記液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料には、本発明の目的が損われない範囲で、塗布膜特性を向上させるための各種添加剤を所望に応じ添加することができる。

【0055】

本発明の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料においては、上記成分の他に、必要に応じて下記一般式(4)で表される陰イオン性界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種を含有させてもよい。

【0056】

【化1】



【0057】

一般式(4)中、R₁、R₂は少なくとも1つが炭素数5～18のアルキル基またはアルコキシ基で、残りが水素原子、炭素数5～18のアルキル基またはアルコキシ基であり；R₃、R₄およびR₅は少なくとも1つがスルホン酸アンモニウム基またはスルホン酸置換アンモニウム基で、残りが水素原子、スルホン酸アンモニウム基またはスルホン酸置換アンモニウム基である。

【0058】

この一般式(4)におけるR₃、R₄およびR₅は、その中の少なくとも1つがスルホン酸アンモニウム基またはスルホン酸置換アンモニウム基であるが、該スルホン酸置換アンモニウム基はモノ置換、ジ置換、トリ置換およびテトラ置換アンモニウム基のいずれであってもよく、置換基としては、例えば-CH₃、-C₂H₅、-CH₂OH、-C₂H₄

OH等が挙げられる。また、多置換アンモニウム基の場合は、置換基は同じものでもよくまた異なるものであってもよい。

【0059】

ここで上記一般式(4)において、 R_1 が炭素原子数5~18のアルキル基またはアルコキシ基であり； R_2 が水素原子または炭素原子数5~18のアルキル基またはアルコキシ基であり； R_3 が一般式 $-SO_3NZ_4$ （式中、Zはそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1~2のアルキル基または炭素原子数1~2のヒドロキシアルキル基である）で表されるN-置換または非置換のスルホン酸アンモニウム基であり； R_4 および R_5 がそれぞれ水素原子または一般式 $-SO_3NZ_4$ （ここで、Zは上記で定義したとおり）で表されるN-置換または非置換のスルホン酸アンモニウム基である場合が好適である。

【0060】

上記一般式(4)で表される陰イオン界面活性剤の具体例としては、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸アンモニウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸テトラメチルアンモニウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸トリメチルエタノールアンモニウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸トリエチルアンモニウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸アンモニウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ジエタノールアンモニウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸テトラメチルアンモニウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお上記化合物におけるアルキル基は炭素数が5~18のものであり、また炭素数5~18のアルコキシ基と置き換えられてもよい。前記一般式(4)で表される陰イオン性界面活性剤の中でも、 R_1 が $C_5\sim C_{18}$ のアルキル基であり、 R_2 が水素原子であり、 R_3 と R_4 がそれぞれ $-SO_3NH_4$ であり、 R_5 が水素原子であるアンモニウムアルキルジフェニルエーテルジスルフォネートが好ましい。これら陰イオン界面活性剤は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0061】

このように上記水溶性膜形成成分と酸性化合物および酸発生剤の中から選ばれる少なくとも1種を含み、ここにさらに上記一般式(4)で表される陰イオン界面活性剤を添加してレジスト用塗布液とすることにより、より効果的に干渉防止膜の塗膜均一性を図って塗布むらをなくすることができ、マスクパターンどおりのレジストパターンを得ることができる。

【0062】

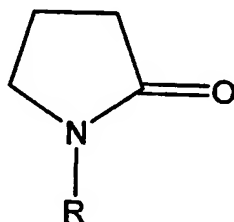
上記一般式(4)で表される陰イオン界面活性剤の添加量は、水溶性膜形成成分と酸性化合物および酸発生剤の中から選ばれる少なくとも1種を溶解したレジスト用塗布液に対して500~10000ppm、好ましくは1000~5000ppmの範囲である。

【0063】

さらに、上記一般式(4)に表される化合物と下記一般式(5)で表されるN-アルキル-2-ピロリドンを組み合わせて使用してもよい。これにより一段と塗布性に優れ、基板端部まで均一な塗膜が少ない塗布量で得られるため好ましい。

【0064】

【化2】



(5)

【0065】

一般式(5)中、Rは炭素数6~20のアルキル基を表す。

【0066】

上記一般式(5)で表される化合物の具体例としては、N-ヘキシル-2-ピロリドン、N-ヘプチル-2-ピロリドン、N-オクチル-2-ピロリドン、N-ノニル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-ウンデシル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドン、N-トリデシル-2-ピロリドン、N-テトラデシル-2-ピロリドン、N-ペンタデシル-2-ピロリドン、N-ヘキサデシル-2-ピロリドン、N-ヘプタデシル-2-ピロリドン、N-オクタデシル-2-ピロリドン等が挙げられる。これらの中でN-オクチル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドンがそれぞれ「SURFADONE LP100」、「SURFADONE LP300」としてアイエスピー・ジャパン(株)より市販されており、容易に入手することができ好ましい。

【0067】

これら化合物の添加量は、水溶性膜形成成分と酸性化合物および酸発生剤の中から選ばれる少なくとも1種を溶解した塗布液に対して100~10000ppm、好ましくは150~5000ppmの範囲である。

【0068】

また、本発明の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料は、上述したように水溶液の形で通常使用されるが、イソプロピルアルコール等のアルコール系有機溶剤を含有すると酸性化合物および酸発生剤の中から選ばれる少なくとも1種の溶解性が向上し、塗膜の均一性が改善されるので、必要に応じアルコール系有機溶剤を添加してもよい。この場合、アルコール系有機溶剤の添加量は塗布液全量に対し20重量%までの範囲で選ぶのがよい。さらに本発明のレジスト保護膜形成用材料には、膜特性を向上させるための各種添加剤を、本発明の目的が損われない範囲で所望に応じ添加してもよい。

【0069】

(II) 非水性液体

本発明にかかる非水性液体は、前述のように、液浸露光プロセスに用いる露光光に対して透明で、高屈折率のものが好ましい。中でも沸点が70~260℃であるフッ素系液体が好ましい。

【0070】

このような特性のフッ素系液体の液浸液は、(i)沸点が70℃以上であるので、室温近辺で行う露光工程において、液の揮発による液浸液自身の成分比の変動や、液面レベルの変動を防止することができ、安定した良好な露光光路を維持することを可能にし、(ii)沸点が260℃以下であるので、液浸露光を終了した後のレジスト膜からの液浸液の除去を簡便な方法、例えば、室温乾燥、スピンドライ、加熱乾燥、窒素ブロー等の手段により容易かつ十分に行うことができる、という優れた効果を提供できる。また、上記非水性液体は、酸素、窒素等の気体に対する溶解性が高いことから、リソグラフィーに悪影響を及ぼすマイクロバブル、あるいはナノバブルなどの発生を、効果的に抑制し得る。

【0071】

本発明にかかる非水性液体に好適なフッ素系液体は、前述のように、沸点が70~260℃であり、より好ましくは、沸点が80~160℃である。このようなフッ素系液体としては、具体的には、パーフルオロアルキル化合物を挙げることができ、このパーフルオロアルキル化合物としては、パーフルオロアルキルエーテル化合物やパーフルオロアルキルアミン化合物を挙げることができる。

【0072】

さらに、具体的には、前記パーフルオロアルキルエーテル化合物としては、パーフルオロ(2-ブチル-テトラヒドロフラン)(沸点102℃)を挙げることができ、前記パーフルオロアルキルアミン化合物としては、パーフルオロトリヘキシルアミン(沸点255℃)、パーフルオロペンチルアミン(沸点215℃)、パーフルオロトリブチルアミン(沸点174℃)、パーフルオロトリプロピルアミン(沸点130℃)を挙げることができる。

【0073】

なお、前述のように、液浸露光に関する先行技術文献である非特許文献において、液浸

液としてパーフルオロポリエーテルが提案されているが、本発明者等は、本発明をなすに当たって、前述の開発上の観点から、このパーフルオロポリエーテルの各種市販品について、液浸液としての実用性を検討した。その結果、本発明者等が、液浸液の特性として必須と判断した因子の一つである沸点が180℃以下であるものがなく、そのために、露光終了後に行う液浸液の除去が少なくとも前記した簡便な方法では、十分に行うことができず、その液浸液の残留物のためにレジストパターンの形成が不可能になることを確認した。

【0074】

また、これらのパーフルオロアルキルポリエーテルは、その分子量の分散度が大きく、このような特性は露光の屈折率の安定化を阻害する要因となり、ひいては、露光条件の光学的安定性を阻害する原因となり得る。本発明にかかる液浸液は、分子量の分散度は比較的小さいものと考えられ、かかる光学的安定性をも阻害しない点から好適な液体であると推測される。

【0075】

本発明において露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子線、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。選択波長は、主に、レジスト膜の特性によって決定されるが、フッ素系液体に代表される非水性液体は、高透明性を有しており、F₂エキシマレーザー光のような短波長において本発明は最も効果を発揮する。

【0076】

(III) レジスト膜

前述のように、本発明の液浸露光プロセスに用いられるレジスト膜を形成する樹脂成分としては、(A) (i) フッ素原子またはフッ素化アルキル基および(ii) アルコール性水酸基を共に有する脂肪族環式基を含むアルカリ可溶性の構成単位(a0-1)有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体が好ましい。

【0077】

前述の「酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する」とは、露光部における該重合体の変化であり、露光部にてアルカリ可溶性が増大すれば、露光部はアルカリ可溶性となるため、ポジ型レジストとして用いられ、他方、露光部にてアルカリ可溶性が減少すれば、露光部はアルカリ不溶性となるため、ネガ型レジストとして用いることができる。

【0078】

前記(i) フッ素原子またはフッ素化アルキル基および(ii) アルコール性水酸基を共に有する脂肪族環式基を含むアルカリ可溶性の構成単位(a0-1)とは、前記(i)と(ii)をともに有する有機基が脂肪族環式基に結合しており、該環式基を構成単位中に有するものであればよい。

【0079】

該脂肪族環式基とは、シクロペンタン、シクロヘキサン、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどの単環または多環式炭化水素から1個または複数個の水素原子を除いた基などを例示できる。多環式炭化水素は、より具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンから1個または複数個の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの中でもシクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナンから水素原子を除き誘導される基が工業上好ましい。

【0080】

前記(i) フッ素原子またはフッ素化アルキル基としては、フッ素原子または低級アルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたものが挙げられる。具体的には、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基などが挙げられるが、工業的には、フッ素原子やトリフルオロメチル基が好ましい。

【0081】

前記(ii)アルコール性水酸基とは、単にヒドロキシル基であってもよいし、ヒドロキシ基を有するアルキルオキシ基、アルキルオキシアルキル基またはアルキル基のようなアルコール性水酸基含有アルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基またはアルコール性水酸基含有アルキル基等が挙げられる。該アルキルオキシ基、該アルキルオキシアルキル基または該アルキル基としては、低級アルキルオキシ基、低級アルキルオキシ低級アルキル基、低級アルキル基が挙げられる。

【0082】

前記低級アルキルオキシ基としては、具体的には、メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基等が挙げられ、低級アルキルオキシ低級アルキル基としては、具体的には、メチルオキシメチル基、エチルオキシメチル基、プロピルオキシメチル基、ブチルオキシメチル基等が挙げられ、低級アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。

【0083】

また、前記(ii)のアルコール性水酸基含有アルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基またはアルコール性水酸基含有アルキル基における該アルキルオキシ基、該アルキルオキシアルキル基または該アルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたものでもよい。好ましくは、前記アルコール性水酸基含有アルキルオキシ基又はアルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基におけるそれらのアルキルオキシ部の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたもの、前記アルコール性水酸基含有アルキル基では、そのアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたもの、すなわち、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシアルキル基又はアルコール性水酸基含有フルオロアルキル基が挙げられる。

【0084】

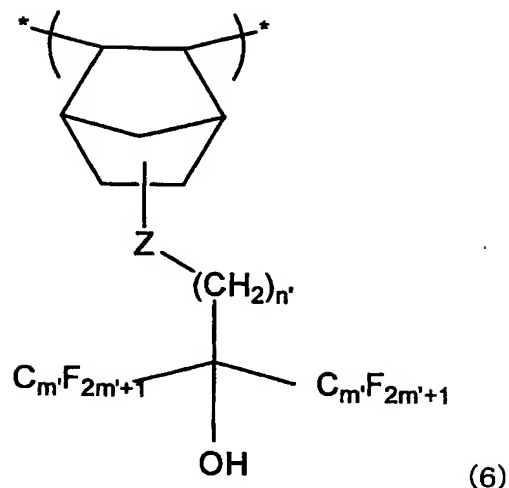
前記アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシ基としては、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{O}-$ 基(2-ビス(ヘキサフルオロメチル)-2-ヒドロキシーエチルオキシ基)、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 基(3-ビス(ヘキサフルオロメチル)-3-ヒドロキシープロピルオキシ基等が挙げられ、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシアルキル基としては、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$ 基、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$ 基等が挙げられ、アルコール性水酸基含有フルオロアルキル基としては、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2-$ 基(2-ビス(ヘキサフルオロメチル)-2-ヒドロキシーエチル基)、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基(3-ビス(ヘキサフルオロメチル)-3-ヒドロキシープロピル基、等が挙げられる。

【0085】

これらの(i)や(ii)の基は、前記脂肪族環式基に直接結合していればよい。特に、(a0-1)構成単位がアルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシアルキル基またはアルコール性水酸基含有フルオロアルキル基がノルボルネン環に結合し、該ノルボルネン環の2重結合が開裂して形成される下記一般式(6)で表される単位が、透明性とアルカリ可溶性および耐ドライエッチング性に優れ、また工業的に入手しやすいので、好ましい。

【0086】

【化 3】



【0087】

一般式 (6) 中、Z は、酸素原子、オキシメチレン基 ($-\text{O}(\text{CH}_2)-$)、または単結合であり、 n' と m' はそれぞれ独立して 1～5 の整数である。

【0088】

そして、そのような (a0-1) 単位と組み合わせて用いられる重合体単位は、これまで公知のものであれば、限定されない。ポジ型の酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する重合体 (A-1) として用いる場合、公知の酸解離性溶解抑制基を有する (メタ) アクリルエステルから誘導される構成単位 (a0-2) が解像性に優れるので好ましい。

【0089】

このような構成単位 (a0-2) としては、tert-ブチル (メタ) アクリレート、tert-アミル (メタ) アクリレートなどの (メタ) アクリル酸の第 3 級アルキルエステルから誘導される構成単位が挙げられる。

【0090】

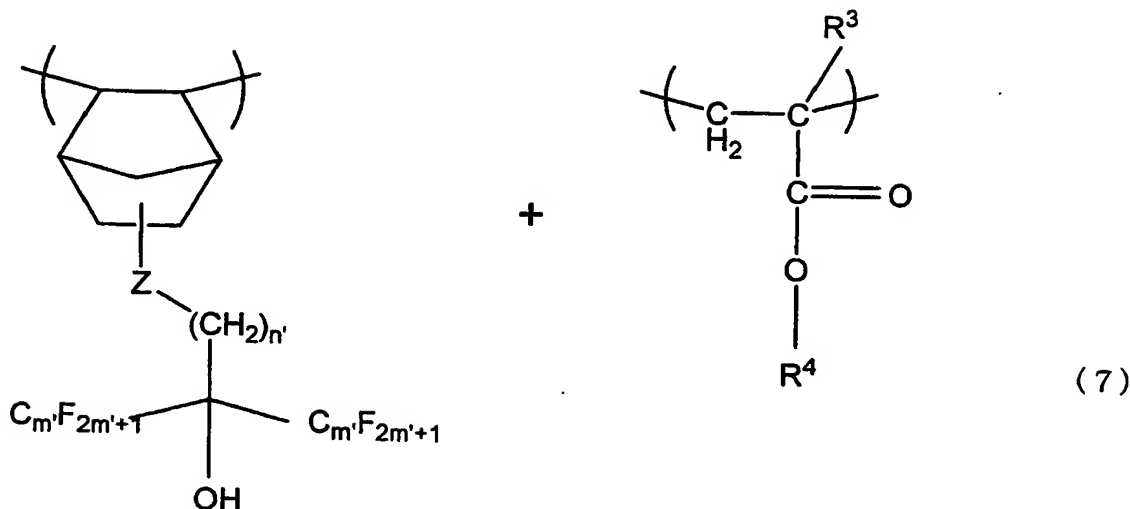
そして、重合体 (A) は、さらに重合体の透明性を向上させるフッ素化アルキレン構成単位 (a0-3) を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する重合体 (A-2) であってもよい。このような構成単位 (a0-3) を含むことにより、透明性がさらに向上する。該構成単位 (a0-3) としては、テトラフルオロエチレンから誘導される単位が好ましい。

【0091】

以下に、重合体 (A-1) と重合体 (A-2) を表す一般式 (7) (8) を示す。

【0092】

【化 4】

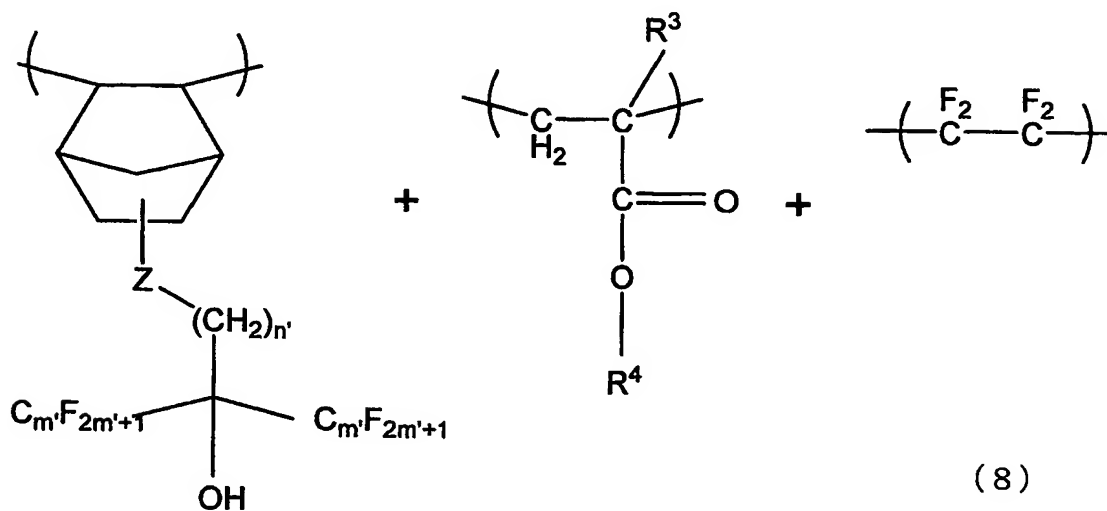


【0093】

一般式(7)中、Z, n' , m' は前記一般式(6)の場合と同じであり、 R^3 は水素原子またはメチル基であり、 R^4 は酸解離性溶解抑制基である。

【0094】

【化 5】



【0095】

一般式(8)中、Z, n' , m' , R^3 および R^4 は前記一般式(7)の場合と同じである。

【0096】

また、前記した一般式(6)を含む重合体(A-1)と重合体(A-2)とは、異なる構造式であるが、(i)フッ素原子またはフッ素化アルキル基および(ii)アルコール性水酸基を共に有する脂肪族環式基を含むアルカリ可溶性の構成単位(a0-1)を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体の概念の中に含まれる以下のような構成単位を有するものでもよい。

【0097】

すなわち、構成単位(a0-1)において、(i)フッ素原子またはフッ素化アルキル基および(ii)アルコール性水酸基は脂肪族環式上にそれぞれ結合し、該環式基が主鎖を構成しているものである。該、(i)フッ素原子またはフッ素化アルキル基としては、前記したものと同様なものが挙げられる。また、(ii)アルコール性水酸基とは、単にヒドロキシル

基である。

【0098】

このような単位を有する重合体 (A) は、水酸基とフッ素原子を有するジエン化合物の環化重合により形成される。該ジエン化合物としては、透明性、耐ドライエッチング性に優れる 5 員環や 6 員環を有する重合体を形成しやすいヘプタジエンが好ましく、さらには、1, 1, 2, 3, 3-ペンタフルオロ-4-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-1, 6-ヘプタジエン ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) の環化重合により形成される重合体が工業上最も好ましい。

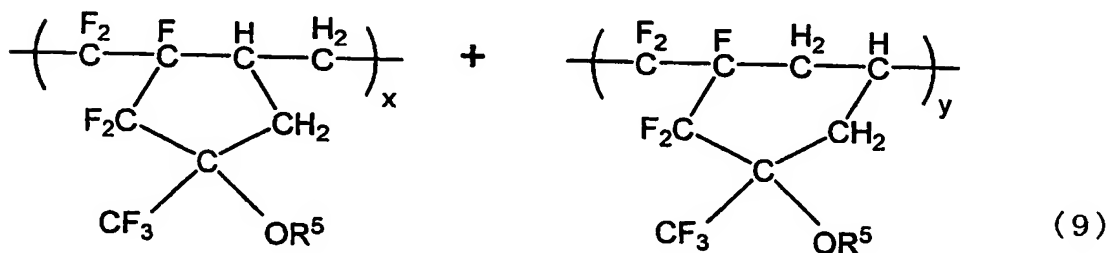
【0099】

ポジ型の酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する重合体 (A-3) として用いる場合、そのアルコール性水酸基の水素原子が酸解離性溶解抑制基で置換された構成単位 (a 0-4) を含んでなる重合体が好ましい。その酸解離性溶解抑制基としては、鎖状、分岐状または環状の炭素数 1~15 のアルキルオキシメチル基が、酸の解離性から好ましく、特にメトキシメチル基のような低級アルコキシメチル基が解像性とパターン形状に優れ好ましい。なお、該酸解離性溶解抑制基は全体の水酸基に対して、10~40%、好ましくは 15~30% の範囲であると、パターン形成能に優れ好ましい。

【0100】

以下に、重合体 (A-3) を表す一般式 (9) を示す。

【化 6】



【0101】

一般式 (9) 中、 R^5 は水素原子または C 1~C 15 のアルキルオキシメチル基であり、 x 、 y はそれぞれ 10~50 モル% である。

【0102】

このような重合体 (A) は、公知の方法によって、合成できる。また、該 (A) 成分の樹脂の GPC によるポリスチレン換算質量平均分子量は、特に限定するものではないが 5000~80000、さらに好ましくは 8000~50000 とされる。

【0103】

また、重合体 (A) は、1 種または 2 種以上の樹脂から構成することができ、例えば、上述の (A-1)、(A-2)、および (A-3) から選ばれる幾つかを 2 種以上混合して用いてもよいし、さらに、他に従来公知のホトレジスト組成物用樹脂を混合して用いることもできる。

【0104】

また、本発明液浸露光プロセスには、上記樹脂成分を用いたレジスト組成物以外にも慣用のポジ型レジスト、ネガ型ホトレジストを使用することができる。これらの具体例を以下に例示する。

【0105】

まず、ポジ型ホトレジストに用いられる樹脂成分としては、アクリル系樹脂、シクロオレフィン系樹脂、シルセスキオキサン系樹脂等が用いられる。

【0106】

前記アクリル系樹脂としては、例えば、酸解離性溶解抑制基を有する (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1) を有し、この構成単位 (a 1) 以外の他の (

メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位をも含めて、(メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 80 モル%以上、好ましくは 90 モル% (100 モル%が最も好ましい) 含む樹脂が好ましい。

【0107】

また、前記樹脂成分は、解像性、耐ドライエッチング性、そして、微細なパターン形状を満足するために、前記 (a1) 単位以外の複数の異なる機能を有するモノマー単位、例えば、以下の構成単位の組み合わせにより構成される。

【0108】

すなわち、ラクトン単位を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(以下、(a2)または(a2)単位という。)、アルコール性水酸基含有多環式基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(以下、(a3)または(a3)単位という。)、前記(a1)単位の酸解離性溶解抑制基、前記(a2)単位のラクトン単位、および前記(a3)単位のアルコール性水酸基含有多環式基のいずれとも異なる多環式基を含む構成単位(以下、(a4)または(a4)単位という)などである。

【0109】

これら(a2)、(a3)および/または(a4)は、要求される特性等によって適宜組み合わせ可能である。好ましくは、(a1)と(a2)、(a3)および(a4)から選択される少なくとも一つの単位を含有していることにより、解像性およびレジストパターン形状が良好となる。なお、(a1)～(a4)単位の内、それぞれについて、異なる単位を複数種併用してもよい。

【0110】

そして、メタアクリル酸エステルから誘導される構成単位とアクリル酸エステルから誘導される構成単位は、メタアクリル酸エステルから誘導される構成単位とアクリル酸エステルから誘導される構成単位の数合計に対して、メタアクリル酸エステルから誘導される構成単位を10～85モル%、好ましくは20～80モル%、アクリル酸エステルから誘導される構成単位を15～90モル%、好ましくは20～80モル%となるように用いると好ましい。

【0111】

ついで、上記(a1)～(a4)単位について詳細に説明する。

(a1)単位は、酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。この(a1)における酸解離性溶解抑制基は、露光前は樹脂成分全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、露光後は発生した酸の作用により解離し、この樹脂成分全体をアルカリ可溶性へ変化させるものであれば特に限定せずに用いることができる。一般的には、(メタ)アクリル酸のカルボキシル基と、環状または鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基、第3級アルコキシカルボニル基、または鎖状アルコキシアルキル基などが広く知られている。

【0112】

前記(a1)における酸解離性溶解抑制基として、例えば、脂肪族多環式基を含有する酸解離性溶解抑制基を好適に用いることができる。前記多環式基としては、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから1個の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。このような多環式基は、ARレジストにおいて、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。これらの中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基が工業上好ましい。

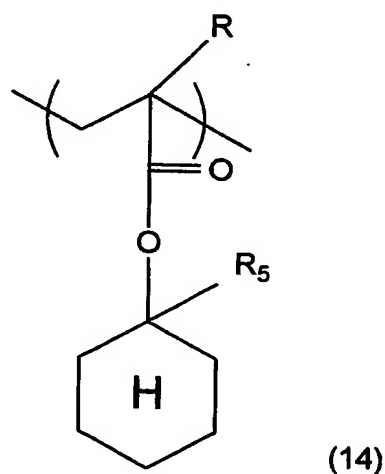
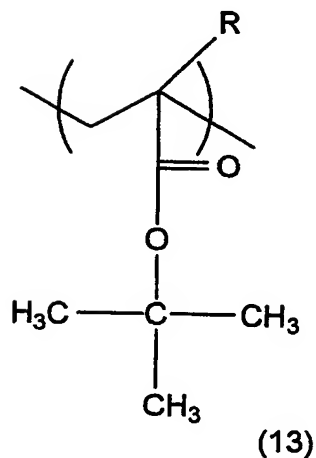
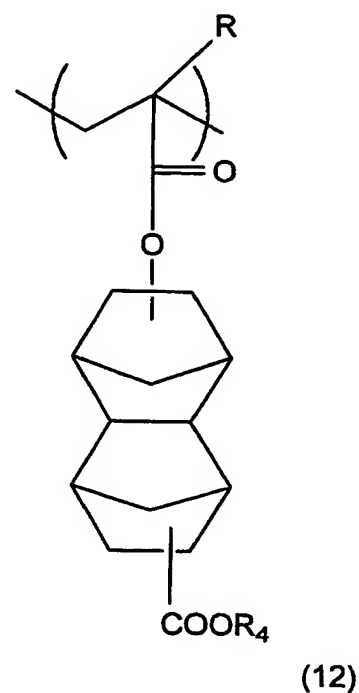
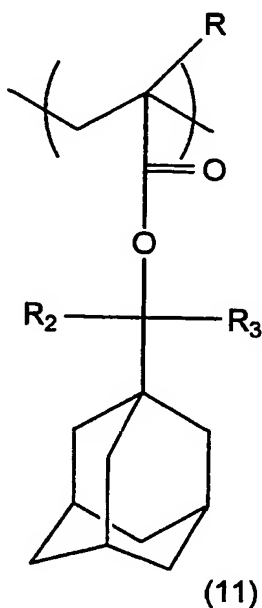
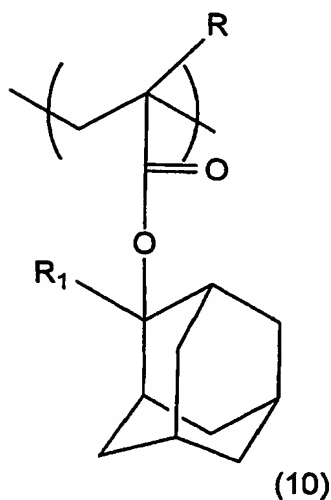
【0113】

前記(a1)として好適なモノマー単位を下記一般式(10)～(16)に示す。なお、これら一般式(10)～(16)において、Rは水素原子またはメチル基、R₁は低級アルキル基、R₂およびR₃はそれぞれ独立して低級アルキル基、R₄は第3級アルキル基

、 R_5 はメチル基、 R_6 は低級アルキル基である。) 上記 $R_1 \sim R_3$ および R_6 はそれぞれ、炭素数1~5の低級の直鎖または分岐状アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。工業的にはメチル基またはエチル基が好ましい。また、 R_4 は、 $tert$ -ブチル基や $tert$ -アミル基のような第3級アルキル基であり、 $tert$ -ブチル基である場合が工業的に好ましい。

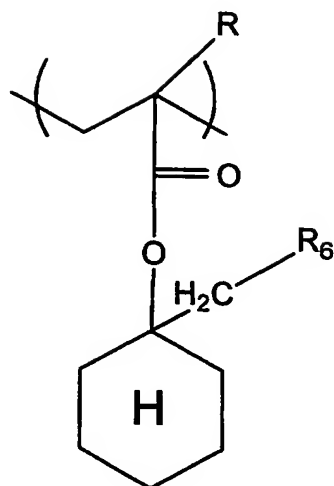
【0114】

【化7】

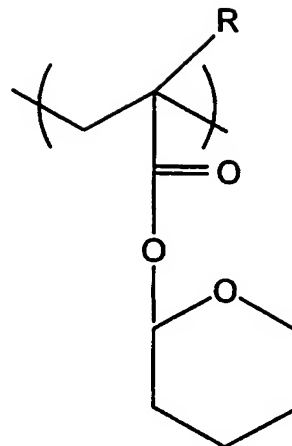


【0115】

【化 8】



(15)



(16)

【0116】

(a 1) 単位として、上記に挙げた中でも、特に、一般式 (10)、(11)、(12) で表される構成単位は、透明性が高く高解像性で対ドライエッチング性に優れるパターンが形成できるため、より好ましい。

【0117】

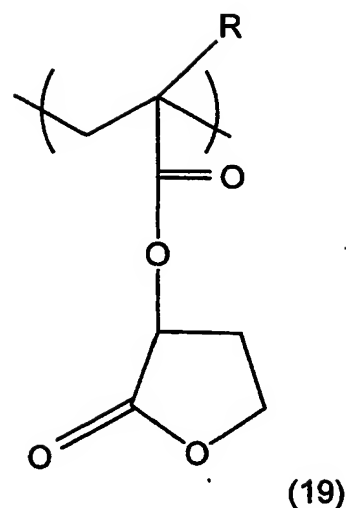
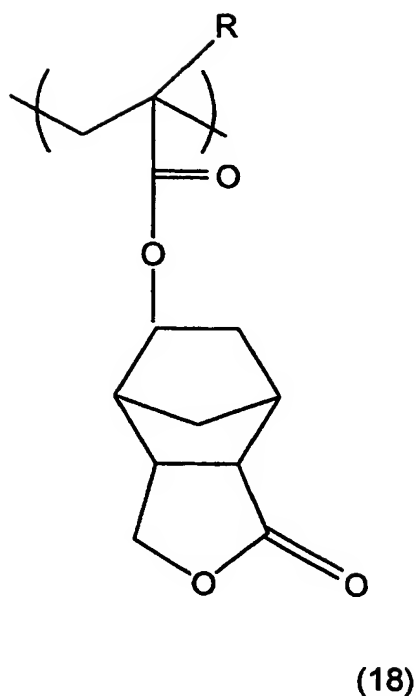
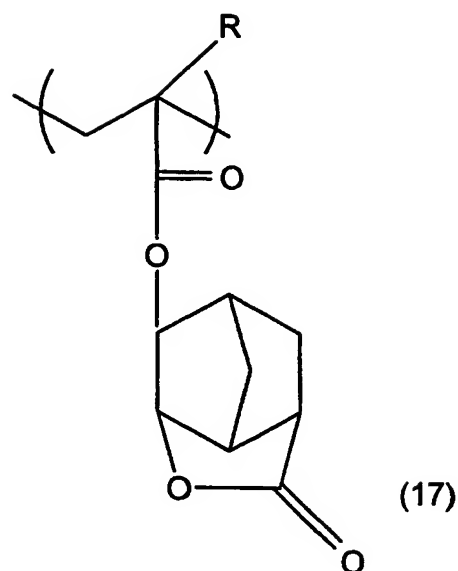
前記 (a 2) 単位は、ラクトン単位を有するので、現像液との親水性を高めるために有効である。このような (a 2) 単位は、ラクトン単位を有し、樹脂成分の他の構成単位と共重合可能なものであればよい。例えば、単環式のラクトン単位としては、 γ -ブチロラクトンから水素原子 1 つを除いた基などが挙げられる。また、多環式のラクトン単位としては、ラクトン含有ポリシクロアルカンから水素原子を 1 つを除いた基などが挙げられる。

【0118】

前記 (a 2) として好適なモノマー単位を下記一般式 (17) ~ (19) に示す。これら一般式において、R は水素原子またはメチル基である。

【0119】

【化 9】



【0120】

前記一般式(19)に示したような α 炭素にエステル結合を有する(メタ)アクリル酸の γ -ブチロラクトンエステル、そして、一般式(17)や(18)のようなノルボルナンラクトンエステルが、特に工業上入手しやすく好ましい。

【0121】

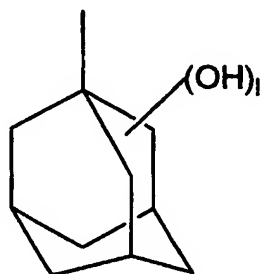
前記(a3)単位は、アルコール性水酸基含有多環式基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。前記アルコール性水酸基含有多環式基における水酸基は極性基であるため、これを用いることにより樹脂成分全体の現像液との親水性が高まり、露光部におけるアルカリ溶解性が向上する。従って、樹脂成分が(a3)を有すると、解像性が向上するため好ましい。そして、(a3)における多環式基としては、前記(a1)の説明において例示したものと同様の脂肪族多環式基から適宜選択して用いることができる。

【0122】

前記(a3)におけるアルコール性水酸基含有多環式基は特に限定されないが、例えば、水酸基含有アダマンチル基などが好ましく用いられる。さらに、この水酸基含有アダマンチル基が、下記一般式(20)で表されるものであると、耐ドライエッチング性を上昇させ、パターン断面形状の垂直性を高める効果を有するため、好ましい。なお、一般式中、1は1～3の整数である。

【0123】

【化10】



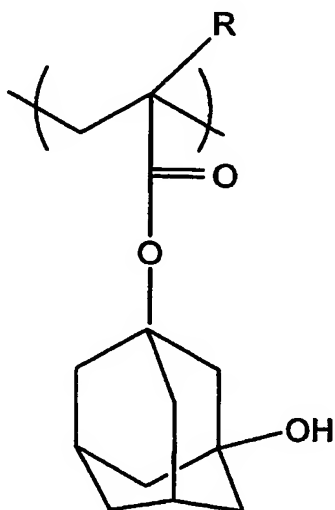
(20)

【0124】

前記(a3)単位は、上記したようなアルコール性水酸基含有多環式基を有し、かつ樹脂成分の他の構成単位と共重合可能なものであればよい。具体的には、下記一般式(21)で表される構成単位が好ましい。なお、一般式(21)中、Rは水素原子またはメチル基である。

【0125】

【化11】



(21)

【0126】

前記(a4)単位において、「前記酸解離性溶解抑制基、前記ラクトン単位、および前記アルコール性水酸基含有多環式基のいずれとも異なる」多環式基とは、樹脂成分において、(a4)単位の多環式基が、(a1)単位の酸解離性溶解抑制基、(a2)単位のラクトン単位、および(a3)単位のアルコール性水酸基含有多環式基のいずれとも重複しない多環式基、という意味であり、(a4)が、樹脂成分を構成している(a1)単位の酸解離性溶解抑制基、(a2)単位のラクトン単位、および(a3)単位のアルコール性水酸基含有多環式基をいずれも保持していないことを意味している。

【0127】

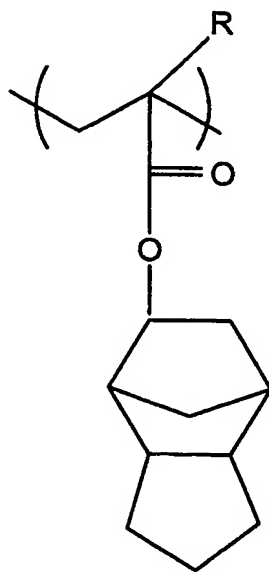
前記 (a 4) 単位における多環式基は、ひとつの樹脂成分において、前記 (a 1) ~ (a 3) 単位として用いられた構成単位と重複しないように選択されていればよく、特に限定されるものではない。例えば、(a 4) 単位における多環式基として、前記 (a 1) 単位として例示したものと同様の脂肪族多環式基を用いることができ、Ar F ポジレジスト材料として従来から知られている多数のものが使用可能である。特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基から選ばれる少なくとも 1 種以上であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。(a 4) 単位としては、上記のような多環式基を有し、かつ樹脂成分の他の構成単位と共重合可能なものであればよい。

【0128】

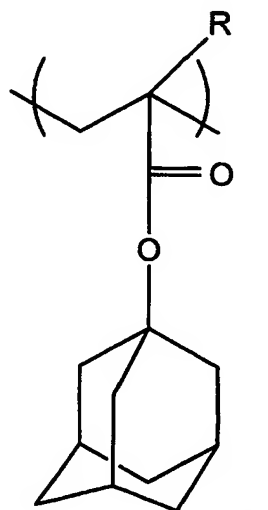
前記 (a 4) の好ましい例を下記一般式 (22) ~ (24) に示す。これらの一般式中、R は水素原子またはメチル基である。

【0129】

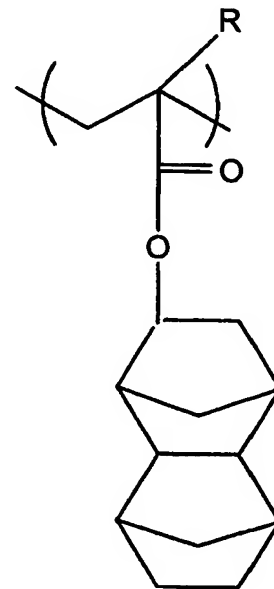
【化12】



(22)



(23)



(24)

【0130】

上記アクリル系樹脂成分の組成は、該樹脂成分を構成する構成単位の合計に対して、(a 1) 単位が 20 ~ 60 モル%、好ましくは 30 ~ 50 モル%であると、解像性に優れ、好ましい。また、樹脂成分を構成する構成単位の合計に対して、(a 2) 単位が 20 ~ 60 モル%、好ましくは 30 ~ 50 モル%であると、解像度に優れ、好ましい。また、(a 3) 単位を用いる場合、樹脂成分を構成する構成単位の合計に対して、5 ~ 50 モル%、好ましくは 10 ~ 40 モル%であると、レジストパターン形状に優れ、好ましい。(a 4) 単位を用いる場合、樹脂成分を構成する構成単位の合計に対して、1 ~ 30 モル%、好ましくは 5 ~ 20 モル%であると、孤立パターンからセミデンスパターンの解像性に優れ、好ましい。

【0131】

(a 1) 単位と (a 2)、(a 3) および (a 4) 単位から選ばれる少なくとも一つの単位は、目的に応じ適宜組み合わせることができるが、(a 1) 単位と (a 2) および (a 3) 単位の 3 元ポリマーがレジストパターン形状、露光余裕度、耐熱性、解像性に優れ、好ましい。その際の各構成単位 (a 1) ~ (a 3) のそれぞれの含有量としては、(a 1) が 20 ~ 60 モル%、(a 2) が 20 ~ 60 モル%、および (a 3) が 5 ~ 50 モル%が好ましい。

【0132】

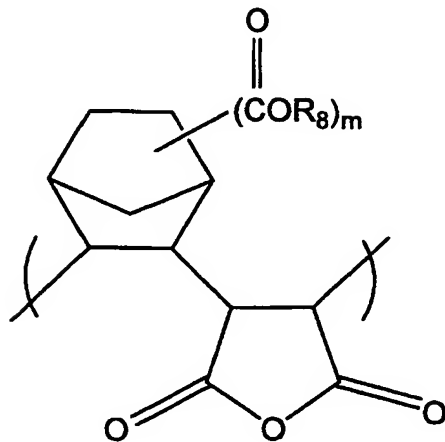
また、樹脂成分樹脂の質量平均分子量（ポリスチレン換算、以下同様）は特に限定するものではないが5000～30000、さらに好ましくは8000～20000とされる。この範囲よりも大きいとレジスト溶剤への溶解性が悪くなり、小さいと耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

【0133】

また、前記シクロオレフィン系樹脂としては、下記一般式（25）に示す構成単位（a5）と、必要に応じて前記（a1）から得られる構成単位を共重合させた樹脂が好ましい。

【0134】

【化13】



(25)

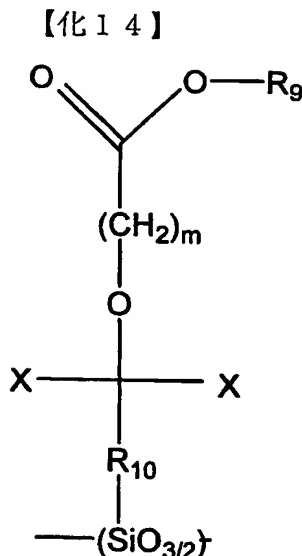
【0135】

一般式（25）中、 R_8 は前記（a1）単位において酸解離性溶解抑制基として例示した置換基であり、 m は0～3の整数である。なお、前記（a5）単位において m が0の場合は、（a1）単位を有する共重合体として用いることが好ましい。

【0136】

さらに、前記シルセスキオキサン系樹脂としては、下記一般式（26）で表される構成単位（a6）、および下記一般式（27）で表される構成単位（a7）を有するものが挙げられる。

【0137】



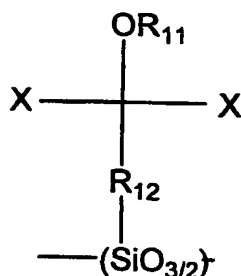
(26)

【0138】

一般式(26)中、 R_9 は脂肪族の単環または多環式基を含有する炭化水素基からなる酸解離性溶解抑制基であり、 R_{10} は直鎖状、分岐状または環状の飽和脂肪族炭化水素基であり、 X は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素原子数1～8のアルキル基であり、 m は1～3の整数である。

【0139】

【化 1 5】



(27)

【0140】

一般式(27)中、 R_{11} は水素原子もしくは直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、 R_{12} は直鎖状、分岐状または環状の飽和脂肪族炭化水素基であり、 X は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素原子数1～8のアルキル基である。

【0141】

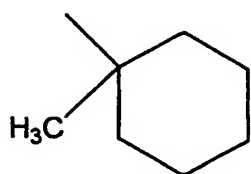
上記(a6)および(a7)において、 R_9 の酸解離性溶解抑制基は、露光前のシルセスキオキサン樹脂全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有すると同時に、露光後に酸発生剤から発生した酸的作用により解離し、このシルセスキオキサン樹脂全体をアルカリ可溶性へ変化させる基である。

【0142】

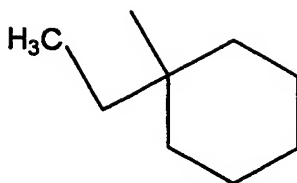
このようなものとして、例えば、下記一般式(28)～(32)のような、嵩高い、脂肪族の単環または多環式基を含有する炭化水素基からなる酸解離性溶解抑制基が挙げられる。このような酸解離性溶解抑制基を用いることにより、解離後の溶解抑制基がガス化しにくく、脱ガス現象が防止される。

【0143】

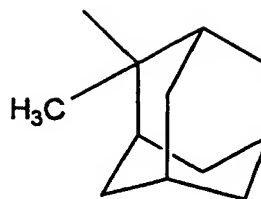
【化16】



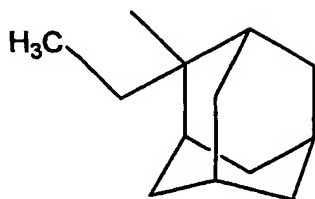
(28)



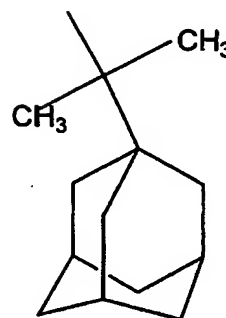
(29)



(30)



(31)



(32)

【0144】

一般式(26)中、 R_9 の炭素数は、解離したときにガス化しにくいと同時に適度なレジスト溶媒への溶解性や現像液への溶解性から好ましくは7~15、より好ましくは9~13である。

【0145】

前記酸解離性溶解抑制基としては、脂肪族の単環または多環式基を含有する炭化水素基からなる酸解離性溶解抑制基であるかぎり、使用する光源に応じて、例えばArFエキシマレーザーのレジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。一般的には、(メタ)アクリル酸のカルボキシル基と環状の第3級アルキルエステルを形成するものが広く知られている。

【0146】

特に、脂肪族多環式基を含有する酸解離性溶解抑制基であることが好ましい。脂肪族多環式基としては、ArFレジストにおいて、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。例えば、脂肪族多環式基としては、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等から1個の水素原子を除いた基を挙げることができ、より具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

【0147】

上記一般式の中でも一般式(30)で表される2-メチル-2-アダマンチル基、および/または一般式(31)で表される2-エチル-2-アダマンチル基を有するシルセスキオキサン樹脂は、脱ガスが生じにくく、さらに、解像性や耐熱性等のレジスト特性に優れているので好ましい。

【0148】

また、前記 R_{10} および R_{12} における炭素数は、レジスト溶媒に対する溶解性と分子サイズの制御の点から好ましくは1~20、より好ましくは5~12である。特に、環状の飽和脂肪族炭化水素基は、得られるシルセスキオキサン樹脂の高エネルギー光に対する透明性が高いこと、ガラス転移点(T_g)が高くなり、PEB(露光後加熱)時の酸発生剤か

らの酸の発生をコントロールしやすくなること等の利点を有するので好ましい。

【0149】

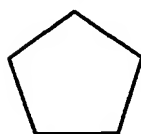
前記環状の飽和脂肪族炭化水素基としては、単環式基であっても、多環式基であってもよい。多環式基としては、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等から2個の水素原子を除いた基を挙げることができ、より具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

【0150】

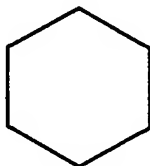
これら R_{10} および R_{12} として、より具体的には、下記一般式(33)～(38)で表される脂環式化合物あるいはそれらの誘導体から水素原子を2つ除いた基を挙げることができる。

【0151】

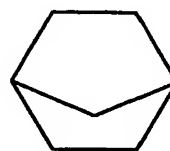
【化17】



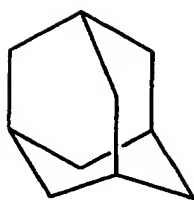
(33)



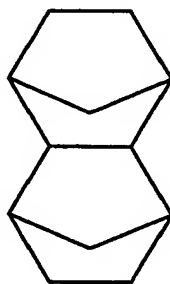
(34)



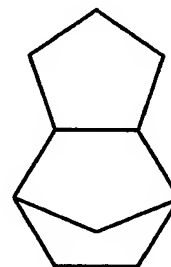
(35)



(36)



(37)



(38)

【0152】

前記誘導体とは、前記化学式(33)～(38)の脂環式化合物において、少なくとも1つの水素原子が、メチル基、エチル基等の低級アルキル基、酸素原子、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子等の基で置換されたものを意味する。中でも化学式(33)～(38)なる群から選択される脂環式化合物から水素原子を2つ除いた基が、透明性が高く、また工業的に入手しやすい点で好ましい。

【0153】

さらに、前記 R_{11} は、レジスト溶媒への溶解性から、好ましくは1～10、より好ましくは1～4の低級アルキル基である。このアルキル基としては、より具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示することができる。

【0154】

R_{11} は、前記候補からシルセスキオキサン樹脂の所望のアルカリ溶解性に応じて適宜選択される。 R_{11} が水素原子の場合に最もアルカリ溶解性が高くなる。アルカリ溶解性が高くなると、高感度化できるという利点がある。

【0155】

一方、前記アルキル基の炭素数が大きくなるほど、また、嵩高くなるほど、シルセスキオキサン樹脂のアルカリ溶解性が低くなる。アルカリ溶解性が低くなると、アルカリ現像液に対する耐性が向上するので、該シルセスキオキサン樹脂を用いてレジストパターンを形成する際の露光マージンが良くなり、露光に伴う寸法変動が小さくなる。また、現像むらがなくなるので、形成されるレジストパターンのエッジ部分のラフネスも改善される。

【0156】

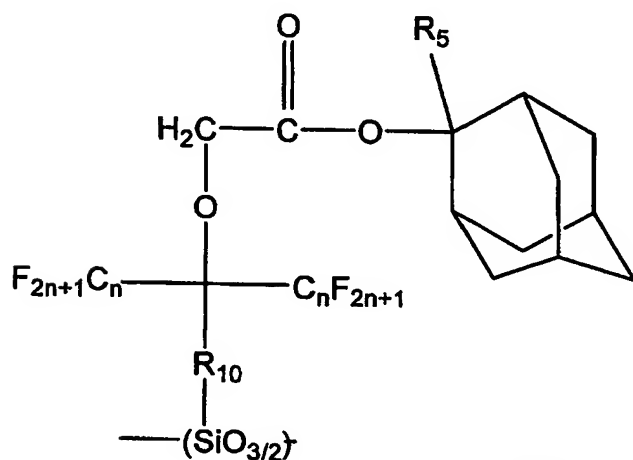
前記一般式(26)、(27)中のXについては、特に直鎖状のアルキル基が好ましい。アルキル基の炭素数は、シルセスキオキサン樹脂のガラス転移(T_g)点やレジスト溶媒への溶解性から、1~8、好ましくは1~4の低級アルキル基である。また、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、200nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましく、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル基である。各Xは、それぞれ同一であっても異なっても良い。なお、一般式(26)中のmは、酸解離性溶解抑制基を解離しやすくするという理由で、1~3の整数であり、好ましくは1である。

【0157】

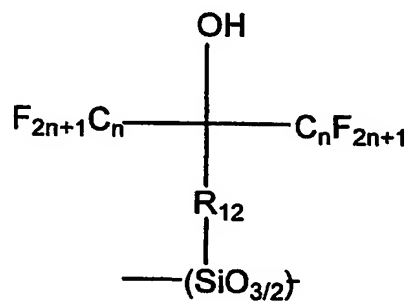
シルセスキオキサン系樹脂として、より具体的には、下記一般式(39)、(40)で表されるものが挙げられる。

【0158】

【化18】



(39)



(40)

【0159】

一般式(39)、(40)中、R₅、R₁₀、R₁₂、およびnは前出と同様である。

【0160】

シルセスキオキサン樹脂を構成する全構成単位中、(a6)および(a7)で表される構成単位の割合は、30~100モル%、好ましくは70~100%、より好ましくは100モル%である。

【0161】

また、(a6)および(a7)で表される構成単位の合計に対し、(a6)で表される構成単位の割合は、好ましくは5~70モル%、より好ましくは10~40モル%である。(a7)で表される構成単位の割合は、好ましくは30~95モル%、より好ましくは60~90モル%である。

【0162】

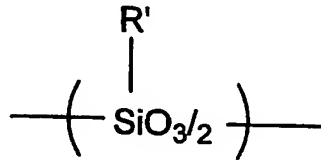
(a6)で表される構成単位の割合を上記範囲内とすることにより、酸解離性溶解抑制基の割合が自ずと決まり、シルセスキオキサン樹脂の露光前後のアルカリ溶解性の変化が、ポジ型レジスト組成物のベース樹脂として好適なものとなる。

【0163】

シルセスキオキサン系樹脂は、本発明の効果を損なわない範囲で、(a 6) および (a 7) で表される構成単位以外の構成単位を有していても良い。例えば Ar F エキシマレーザのレジスト組成物用のシルセスキオキサン樹脂において用いられているもの、例えば、下記一般式 (41) で表される、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基 (R') を有するアルキルシルセスキオキサン単位等を例示することができる。

【0164】

【化19】



(41)

【0165】

シルセスキオキサン系樹脂の質量平均分子量 (Mw) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算) は、特に限定するものではないが、好ましくは 2000~15000、さらに好ましくは 3000~8000 とされる。この範囲よりも大きいとレジスト溶剤への溶解性が悪くなり、小さいとレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

【0166】

また、質量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn)、すなわちポリマー分散度は、特に限定するものではないが、好ましくは 1.0~6.0、さらに好ましくは 1.5~2.5 である。この範囲よりも大きいと解像度、パターン形状が劣化するおそれがある。

【0167】

また、シルセスキオキサン系樹脂は、(a 6) および (a 7) で表される構成単位によって構成されるシルセスキオキサンを基本骨格に有するポリマーであるので、200 nm 以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が高い。そのため、シルセスキオキサン樹脂を含むポジ型レジスト組成物は、例えば、Ar F エキシマレーザより短波長の光源を用いたリソグラフィーにおいて有用であり、特に、単層プロセスでも、線幅 150 nm 以下、さらには 120 nm 以下といった微細なレジストパターンを形成することができる。また、2層レジスト積層体の上層と用いることで、120 nm 以下、さらには 100 nm 以下の微細なレジストパターンを形成するプロセスにも有用である。

【0168】

さらに、前記ネガ型レジスト組成物に用いられる樹脂成分としては、慣用されるものであれば限定されないが、具体的には以下のようなものが好ましい。

【0169】

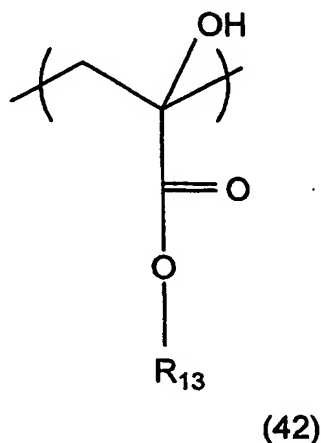
このような樹脂成分としては、酸によりアルカリ不溶性となる樹脂成分であって、分子内に、たがいに反応してエステルを形成しうる 2 種の官能基を有し、これがレジスト材料に同時添加する酸発生剤より発生した酸の作用により、脱水してエステルを形成することによりアルカリ不溶性となる樹脂 (a 8) が、好ましく用いられる。ここでいう、たがいに反応してエステルを形成しうる 2 種の官能基とは、例えば、カルボン酸エステルを形成するための、水酸基とカルボキシル基またはカルボン酸エステルのようなものを意味する。換言すれば、エステルを形成するための 2 種の官能基である。このような樹脂としては、例えば、樹脂主骨格の側鎖に、ヒドロキシアルキル基と、カルボキシル基およびカルボン酸エステル基の少なくとも一方とを有するものが好ましい。

さらには、前記樹脂成分としては、ジカルボン酸モノエステル単位を有する重合体からなる樹脂成分 (a 9) も好ましい。

【0170】

前記 (a 8) は、換言すれば、下記一般式 (4 2) で表される構成単位を少なくとも有する樹脂成分である。

【化 20】



【0171】

一般式 (4 2) 中、 R_{13} は水素原子、C 1 ~ C 6 のアルキル基、もしくはボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロデシル基、トリシクロデシル基等の多環式環骨格を有するアルキル基である。

【0172】

このような樹脂の例としては、 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸および α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーの重合体 (単独重合体または共重合体) (a 8-1)、および α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸および α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーと、他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーとの共重合体 (a 8-2) などが好ましく挙げられる。

【0173】

上記重合体 (a 8-1) としては、 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸と α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルとの共重合体が好ましく、また、共重合体 (a 8-2) としては、前記他のエチレン性不飽和カルボン酸やエチレン性不飽和カルボン酸エステルとして、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも 1 種を用いたものが好ましい。

【0174】

前記 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸や α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルにおけるヒドロキシアルキル基の例としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基などの低級ヒドロキシアルキル基が挙げられる。これらの中でもエステルの形成しやすさからヒドロキシエチル基やヒドロキシメチル基が好ましい。

【0175】

また、 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルのアルキルエステル部分のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アミル基などの低級アルキル基、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプチル基、ボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデシル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基などが挙げられる。エステル部分のアルキル基が多環式環状炭化水素基のものは、耐ドライエッチング性を高めるのに有効である。これらのアルキル基の中で、特にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基の場合

、エステルを形成するアルコール成分として、安価で容易に入手しうるものが用いられるので好ましい。

【0176】

低級アルキルエステルの場合は、カルボキシル基と同様にヒドロキシアルキル基とのエステル化が起こるが、橋かけ型多環式環状炭化水素とのエステルの場合は、そのようなエステル化が起こりにくい。そのため、橋かけ型多環式環状炭化水素とのエステルを樹脂中に導入する場合、同時に樹脂側鎖にカルボキシル基があると好ましい。

【0177】

一方、前記(a8-2)における他のエチレン性不飽和カルボン酸やエチレン性不飽和カルボン酸エステルの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸、これらの不飽和カルボン酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、n-ヘキシル、オクチルエステルなどのアルキルエステルなどが挙げられる。また、エステル部分のアルキル基として、ビスクロ[2.2.1]ヘプタリル基、ボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基を有するアクリル酸またはメタクリル酸のエステルも用いることができる。これらの中で、安価で容易に入手できることから、アクリル酸およびメタクリル酸、あるいは、これらのメチル、エチル、プロピル、n-ブチルエステルなどの低級アルキルエステルが好ましい。

【0178】

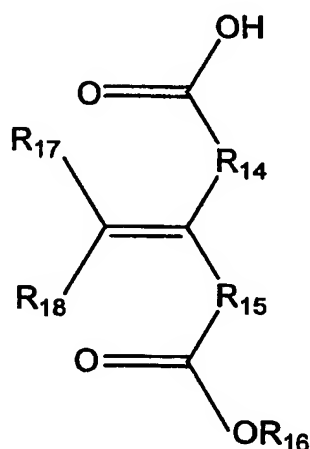
前記樹脂成分(a8-2)の樹脂においては、 α -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸および α -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位と他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位との割合は、モル比で20:80ないし95:5の範囲、特に50:50ないし90:10の範囲が好ましい。両単位の割合が上記範囲にあれば、分子内または分子間でエステルを形成しやすく、良好なレジストパターンが得られる。

【0179】

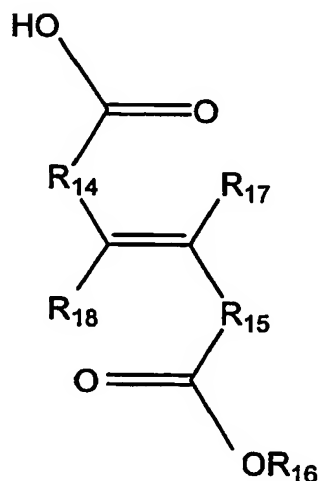
また、前記樹脂成分(a9)は、下記一般式(43)または(44)で表される構成単位を少なくとも有する樹脂成分である。

【0180】

【化21】



(43)



(44)

【0181】

一般式(43)、(44)中、 R_{14} および R_{15} は炭素数0~8のアルキル鎖を表し、 R_{16} は少なくとも2以上の脂環式構造を有する置換基を表し、 R_{17} および R_{18} は水素原子、または炭素数1~8のアルキル基を表す。

【0182】

このようなジカルボン酸モノエステルモノマー単位を有する樹脂成分を用いたネガ型レジスト組成物は、解像性が高く、ラインエッジラフネスが低減される点で好ましい。また、膨潤耐性が高く、液浸露光プロセスにおいてはより好ましい。このようなジカルボン酸モノエステル化合物としては、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、トラウマチン酸等が挙げられる。

【0183】

さらに、上記ジカルボン酸モノエステル単位を有する樹脂としては、ジカルボン酸モノエステルモノマーの重合体または共重合体(a9-1)、およびジカルボン酸モノエステルモノマーと、前述した α -（ヒドロキシアルキル）アクリル酸、 α -（ヒドロキシアルキル）アクリル酸アルキルエステル、他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーとの共重合体(a9-2)などが好ましく挙げられる。上記ネガ型レジストに用いられる樹脂成分は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また樹脂成分の重量平均分子量は1000~50000、好ましくは2000~30000である。

【0184】

上記樹脂の中で、アクリル系樹脂((a1)~(a4))を用いたポジ型レジストについては、比較的水液浸耐性のある樹脂を含むポジ型レジストであるが、液浸露光における限界解像の寸法に近づくほど、パターンの解像性が劣化しやすくなる。この解像性劣化を促す要因は一つではなく、そのような要因を除去するために、本発明の保護膜を形成して浸漬液とレジスト膜を完全に分離することは極めて有効である。

【0185】

また、シルセスキオキサン系樹脂((a6)および(a7))を用いたポジ型レジスト、あるいは特定の樹脂(a8)および/または(a9)を用いたネガ型レジストについては、上記アクリル系樹脂を用いたポジ型レジストに比べ、液浸耐性が低いものと考えられ、本発明の保護膜を用いることにより液浸露光への適正を向上せしめることが可能となる。

【0186】

さらには、シクロオレフィン系樹脂を用いた場合、液浸露光耐性が非常に低いことが知られており、パターン形成自体が不可能となる。このような樹脂を含むポジ型レジストを用いた場合であっても、本発明の保護膜を用いることにより液浸露光への適用を可能とすることができる。

【0187】

また、上記ポジ型あるいはネガ型レジスト用の樹脂成分と組み合わせて用いる酸発生剤としては、従来化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

【0188】

前記酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、

ト、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリ(p-tert-ブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネートなどのオニウム塩などが挙げられる。

【0189】

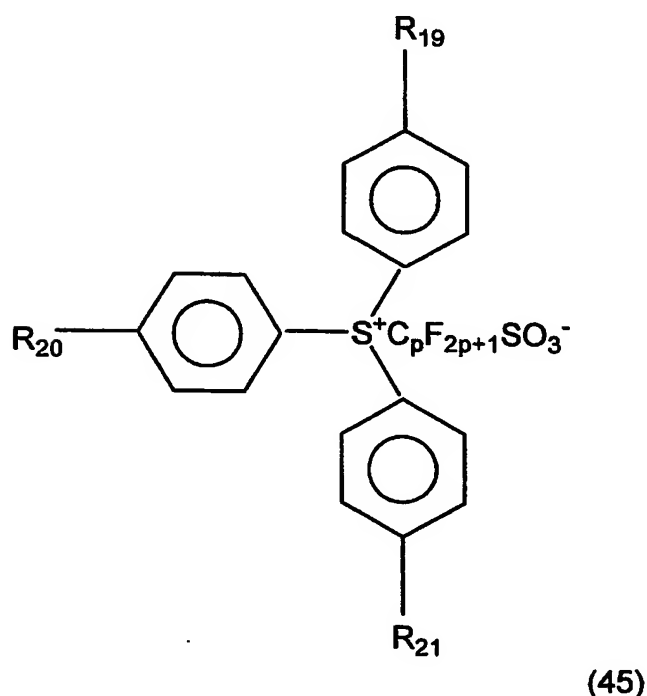
オニウム塩のなかでも、トリフェニルスルホニウム塩は、分解しにくく有機ガスを発生しにくいので、好ましく用いられる。トリフェニルスルホニウム塩の配合量は、酸発生剤の合計に対し、好ましくは50～100モル%、より好ましくは70～100モル%、最も好ましくは100モル%とすることが好ましい。

【0190】

また、トリフェニルスルホニウム塩のうち、特に、下記一般式(45)で表される、パーフルオロアルキルスルホン酸イオンをアニオンとするトリフェニルスルホニウム塩は、高感度化できるので、好ましく用いられる。

【0191】

【化22】



【0192】

一般式(45)中、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8、好ましくは1～4の低級アルキル基、または塩素、フッ素、臭素等のハロゲン原子であり； p は1～12、好ましくは1～8、より好ましくは1～4の整数である。

【0193】

上記酸発生剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

その配合量は、前述の樹脂成分100質量部に対し、0.5質量部、好ましくは1～10質量部とされる。0.5質量部未満ではパターン形成が十分に行われず、30質量部を超えると、均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

【0194】

また、前記ポジ型あるいはネガ型レジスト組成物は、前記樹脂成分と酸発生剤と、後述する任意の成分を、好ましくは有機溶剤に溶解させて製造される。

【0195】

有機溶剤としては、前記樹脂成分と酸発生剤を溶解し、均一な溶液とすることができる

ものであればよく、従来化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

【0196】

例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、またはジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

【0197】

また、このようなポジ型あるいはネガ型レジストにおいては、レジストパターン形状、経時安定性などを向上させるために、さらに、クエンチャーとして、公知のアミン好ましくは、第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミン等や、有機カルボン酸やリンのオキソ酸などの有機酸を含有させることができる。

【0198】

前記低級脂肪族アミンとは、炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリベンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミンが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのアミンは、前記樹脂成分に対して、通常0.01~2.0質量%の範囲で用いられる。

【0199】

前記有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

【0200】

前記リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸またはそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸およびそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸およびそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

【0201】

前記有機酸は、樹脂成分100質量部当たり0.01~5.0質量部の割合で用いられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの有機酸は、好ましくは前記アミンと等モル以下の範囲で用いられる。

【0202】

本発明の液浸露光プロセスに用いられるレジスト膜を形成するポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。

【0203】

さらには、本発明の液浸露光プロセスに用いられるレジスト膜を形成するネガ型レジスト組成物においては、いっそう架橋密度を向上させ、レジストパターンの形状や解像性や

耐ドライエッチング性を向上させる目的で、必要に応じて架橋剤を配合しても良い。

【0204】

この架橋剤としては、特に制限はなく、従来化学増幅型のネガ型レジストにおいて使用されている公知の架橋剤の中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。この架橋剤の例としては、2, 3-ジヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルノルボルナン、2-ヒドロキシ-5, 6-ビス(ヒドロキシメチル)ノルボルナン、シクロヘキサンジメタノール、3, 4, 8(または9)-トリヒドロキシトリシクロデカン、2-メチル-2-アダマンタノール、1, 4-ジオキサン-2, 3-ジオール、1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどのヒドロキシル基またはヒドロキシアルキル基あるいはその両方を有する脂肪族環状炭化水素またはその含酸素誘導体、およびメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、尿素、エチレン尿素、グリコールウリルなどのアミノ基含有化合物にホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒドと低級アルコールを反応させ、該アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基または低級アルコキシメチル基で置換した化合物、具体的にはヘキサメトキシメチルメラミン、ビスメトキシメチル尿素、ビスメトキシメチルビスメトキシエチレン尿素、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラブトキシメチルグリコールウリルなどを挙げることができるが、特に好ましいのはテトラブトキシメチルグリコールウリルである。これら架橋剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0205】

さらに、酸の存在下で分解(例えば、加水分解される)されることにより、アルカリ可溶性が増大する低分子量化合物である溶解抑制剤を添加してもよい。溶解抑制剤は、露光後の不溶部分の現像液による溶解作用を抑止することができる。現像が幾分過度になった場合は、まずパターントップの角部分の溶解が進みやすいが、溶解抑制剤を添加しておけば、前記パターントップ角部の溶解を防止することができ、パターンのコントラストを良好に確保することができる。

【0206】

レジスト膜の材料に用いる溶解抑制剤は、例えば、分子量200~500の少なくともひとつの芳香族環または脂肪族環を有するフェノール性水酸基、アルコール性水酸基、カルボキシル基の官能基に酸の存在下で解離し得、アルカリに対する溶解抑制能を有する一種以上の置換基を導入した化合物を挙げることができる。このような酸解離性置換基としては、例えば、第3級アルキル基、第3級アルコキシカルボニル基、第3級アルコキシカルボニルアルキル基、鎖状または環状のアルコキシアルキル基等を挙げることができる。

【0207】

具体的には、tert-ブチル基のような第3級アルキル基、tert-ブトキシカルボニル基のような第3級アルコキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基のような第3級アルコキシカルボニルアルキル基、メトキシメチル基、1-エトキシエチル基、1-プロポキシエチル基のような鎖状アルコキシアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基のような環状アルコキシアルキル基等が挙げられる。

【0208】

そのような溶解抑制剤としては、リトコール酸のような胆汁酸のカルボキシル基の水素原子を第3級アルキル基で置換した化合物や次のようなフッ素原子を有する化合物(溶解抑制剤)を挙げることができる。特に、後者のフッ素原子を有する化合物がパターン形状に優れ好ましい。該溶解抑制剤は、フッ素原子を含有するため、F₂エキシマレーザー光に対するレジスト膜の透明性をより高めることが、レジストパターン形状に優れるので、好ましい。

【0209】

このような溶解抑制剤における酸解離性置換基としては、例えば、第3級アルキル基、第3級アルコキシカルボニル基、第3級アルコキシカルボニルアルキル基、鎖状または環状のアルコキシアルキル基等を挙げることができる。具体的にはtert-ブチル基のような第3級アルキル基、tert-ブトキシカルボニル基のような第3級アルコキシカル

ボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基第3級アルコキシカルボニルアルキル基、メトキシメチル基、tert-アミルオキシメチル基、4-tert-ブチルーシクロヘキシルオキシメチル基のような鎖状、分岐状または環状の炭素数1~15のアルキルオキシメチル基が挙げられる。

【0210】

レジスト組成物における溶解抑止剤の添加量は、主成分ポリマー100重量部に対して、2~30重量部、好ましくは3~10重量部が適当である。

【0211】

(IV) レジストパターン形成方法

次に、本発明の保護膜を用いた液浸露光法によるレジストパターン形成方法について、説明する。

まず、シリコンウェーハ等の基板の上に、慣用のレジスト組成物をスピナーなどで塗布した後、プレベーク(PAB処理)を行う。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けた2層積層体とすることもできる。

【0212】

ここまでの工程は、周知の手法を用いて行うことができる。操作条件等は、使用するレジスト組成物の組成や特性に応じて適宜設定することが好ましい。

【0213】

次に、上記のようにして硬化されたレジスト膜(単層、複数層)の表面に、本発明の保護膜形成材料を均一に塗布した後、硬化させることによって、レジスト保護膜を形成する。

【0214】

このようにして保護膜により覆われたレジスト膜が形成された基板を、非水性の屈折率液体(空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する液体)中に、液浸する。

【0215】

この液浸状態の基板のレジスト膜に対して、所望のマスクパターンを介して選択的に露光を行う。したがって、このとき、露光光は、屈折率液体と保護膜とを通過してレジスト膜に到達することになる。

【0216】

このとき、レジスト膜は保護膜によって、屈折率液体から完全に遮断されており、屈折率液体の侵襲を受けて膨潤等の変質を被ることも、逆に屈折率液体中に成分を溶出させて屈折率液体の屈折率等の光学的特性を変質させることもない。

【0217】

この場合の露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV(極紫外線)、VUV(真空紫外線)、電子線、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。それは、主に、レジスト膜の特性によって決定される。

【0218】

上記のように、本発明のレジストパターン形成方法においては、露光時に、レジスト膜上に、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する非水性液体(屈折率液体)を介在させる。このような非水性液体(屈折率液体)としては、例えば、フッ素系液体が挙げられる。

【0219】

また、使用する非水性液体(屈折率液体)の屈折率としては、「空気の屈折率よりもい」範囲内であれば、特に制限されない。なお、将来、屈折率が、最低1.5、好ましくは1.7以上の非水性液体が実用化されれば、その非水性液体との組み合わせにおいて露光波長の大幅なシュリンクが予想されるため、本発明は最も効果を発揮しうる。

【0220】

前記液浸状態での露光工程が完了したら、次いで、露光したレジスト膜に対してPEB(露光後加熱)を行い、続いて、アルカリ性水溶液からなるアルカリ現像液を用いて現像

処理し、現像処理と同時に保護膜を除去する。ただし、ここでいうPEBは、保護膜の剥離工程前に行っても良い。また、現像処理に続いてポストバークを行っても良い。そして、好ましくは純水を用いてリンスを行う。この水リンスは、例えば、基板を回転させながら基板表面に水を滴下または噴霧して、基板上の現像液および該現像液によって溶解したレジスト組成物を洗い流す。そして、乾燥を行うことにより、レジスト膜がマスクパターンに応じた形状にパターンニングされた、レジストパターンが得られる。

【0221】

このようにしてレジストパターンを形成することにより、微細な線幅のレジストパターン、特にピッチが小さいラインアンドスペースパターンを良好な解像度により製造することができる。なお、ここで、ラインアンドスペースパターンにおけるピッチとは、パターンの線幅方向における、レジストパターン幅とスペース幅の合計の距離をいう。

【実施例】

【0222】

以下、実施例に基づき、本発明についてさらに詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0223】

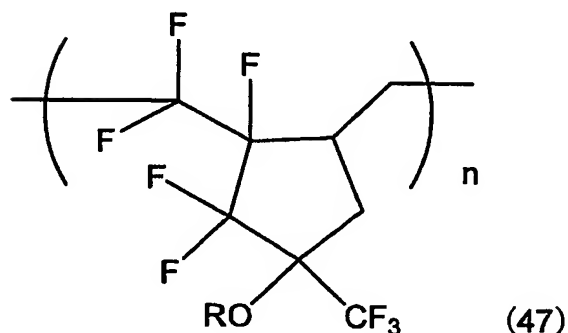
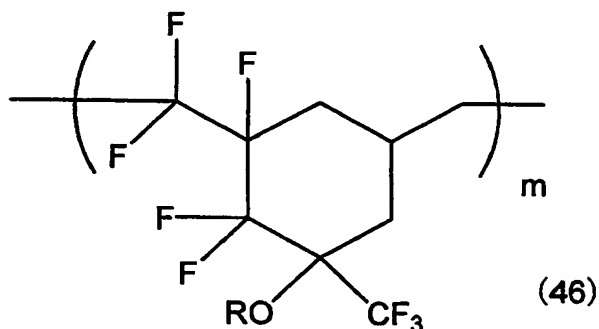
評価試験1

(実施例1)

下記の樹脂成分、酸発生剤、および含窒素有機化合物を有機溶剤に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物1を調整した。樹脂成分としては、下記化学式に(46)、(47)示した2種の構成単位からなる共重合体100質量部を用いた。樹脂成分の調製に用いた各構成単位m、nの比は、m=50モル%、n=50モル%とした。調製した樹脂成分の質量平均分子量は10000であった。

【0224】

【化23】



【0225】

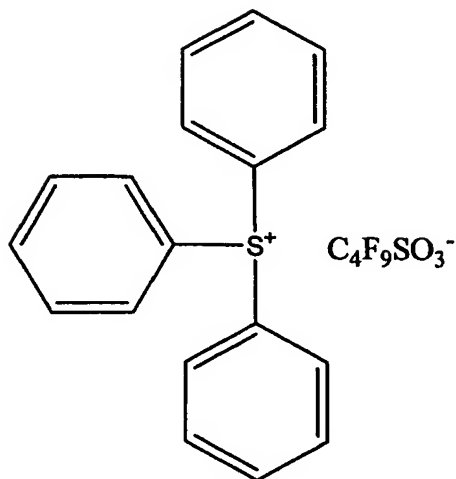
一般式(46)および(47)中、Rは、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、あるいは、 $-\text{H}$ であり、そのうち、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 基が20%、 $-\text{H}$ が80%である。

【0226】

前記酸発生剤としては、下記化学式(48)で表すものを5.0質量部を用いた。

【0227】

【化24】



(48)

【0228】

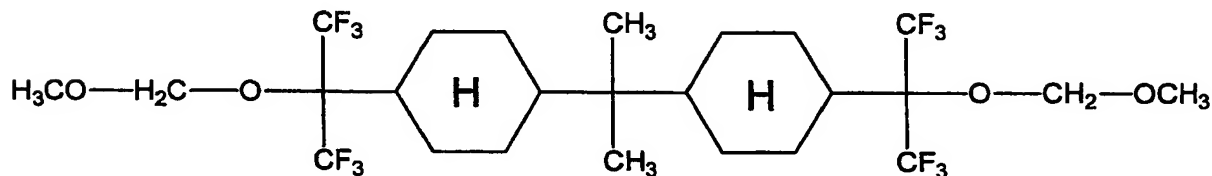
また、前記有機溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を用いた。

さらに、前記含窒素有機化合物としては、トリイソプロパノールアミン0.4質量部、およびサリチル酸0.1質量部を用いた。

また、溶解抑制剤としては、次の化学式(49)で表されるフッ素化合物5質量部を用いた。

【0229】

【化25】



(49)

【0230】

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物1を用いて、レジストパターンの形成を行った。まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名、Shipley社製)をスピナーを用いてシリコンウェハー上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、この反射防止膜上に、前記ポジ型レジスト組成物1をスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で90℃、90秒間プレバークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚250nmのレジスト膜を形成した。

【0231】

一方、パーフルオロオクチルスルホン酸(C₈F₁₇SO₃H)であるEF-101(トーケムプロダクツ(株)製)の20重量%水溶液500gとモノエタノールアミンの20重量%水溶液80gを混合した。その混合溶液25gを10重量%ポリビニルピロリドン水溶液20gに添加し、得られた水溶液に純水を加えて全体を200gとして液浸露光プロ

セス用レジスト保護膜形成用材料を調製した。なお、このレジスト保護膜形成用材料の pH は 2.7 であった。

【0232】

前記レジスト膜上に、前記レジスト保護膜形成用材料を塗布し、90℃にて90秒間加熱乾燥し、膜厚65nmのレジスト保護膜を形成した。

【0233】

次に、マスクパターンを介して、露光装置 NSR-S302B (ニコン社製、NA (開口数) = 0.60、 σ = 0.75) により、ArF エキシマレーザー (波長 193 nm) を用いて、パターン光を照射 (露光) した。その後、さらに 23℃にて 2.38 質量% テトラメチルアンモニウム水溶液からなるアルカリ現像液で 60 秒間現像した。

【0234】

このようにして得た 130 nm のラインアンドスペースが 1:1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、このパターンプロファイルは良好なものであり、ゆらぎ等は全く観察されなかった。また、露光感度 (Esize) は 18.55 mJ/cm² であった。

【0235】

(実施例 2)

実施例 1 で用いた液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料において、モノエタノールアミンを減量して、pH が 2.49 の同材料を調製した。

【0236】

この pH 2.49 のレジスト保護膜形成用材料を用いた以外は後述の実施例 4 と同様にして得た 130 nm のラインアンドスペースが 1:1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、このパターンプロファイルはパターン膜減りの小さい良好なものであり、ゆらぎ等は全く観察されなかった。また、露光感度 (Esize) は 13.21 mJ/cm² であり、通常のドライプロセスにおける感度に対する変化量は 2.6% でフッ素系液体を滴下しない場合との差は小さいものであった。

【0237】

(実施例 3)

実施例 1 と同様にレジスト保護膜を形成し、パターン光を照射 (露光) した。次に、液浸露光処理として、該露光後のレジスト膜を設けたシリコンウェハーを回転させながら、レジスト膜上に 23℃にてフッ素系液体であるパーフルオロ (2-ブチルテトラヒドロフラン) を 1 分間滴下し続けた。この部分の工程は、実際の製造プロセスでは、完全液浸状態にて露光する工程であるが、先の液浸露光法に対する分析に基づいて、光学系における露光自体は完全に行われることは理論的にも保証されるので、先にレジスト膜を露光しておき、液浸液のレジスト膜への影響のみを評価できるように、露光後に屈折率液体 (液浸液) であるフッ素系液体をレジスト膜に負荷させるという簡略的な構成としている。以後の操作は、実施例 1 と同様に行なった。

【0238】

得られた 130 nm のラインアンドスペースが 1:1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、このパターンプロファイルは良好なものであり、ゆらぎ等は全く観察されなかった。また、露光感度 (Esize) は 18.54 mJ/cm² であり、通常のドライプロセスにおける感度に対する変化量は 0.05% でフッ素系液体を滴下しない場合と殆ど差がなかった。

【0239】

(実施例 4)

液浸露光処理として、フッ素系液体であるパーフルオロトリプロピルアミンを 1 分間滴下した以外は、実施例 3 と同様に行なった。

【0240】

得られた 130 nm のラインアンドスペースが 1:1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、このパターンプロファイルは良好なもので

あり、ゆらぎ等は全く観察されなかった。また、露光感度 (E s i z e) は $19.03 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であり、通常のドライプロセスにおける感度に対する変化量は 2.6% でフッ素系液体を滴下しない場合との差は小さいものであった。

【0241】

評価試験 2

(実施例 5)

実施例 1 のポジ型レジスト組成物において用いた一般式 (46) および (47) で表される樹脂成分 100 重量部、酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートを 2.0 重量部、アミン類であるトリドデシルアミンを 0.6 重量部、固形分濃度が 8.5 重量%のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液となるよう溶解させて、均一な溶液として、ポジ型レジスト組成物を得た。

【0242】

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物を用いて、レジストパターンの形成を行った。まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名、シプレー社製)を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で 215°C 、60 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 82 nm の有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物をスピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で 95°C 、90 秒間プレバークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚 102 nm のレジスト層を形成した。次いで、レジスト膜とフッ素系溶媒の間に実施例 2 で用いた保護膜形成用材料を塗布し、 95°C にて 60 秒間加熱乾燥し、膜厚 35 nm の保護膜を形成した。

【0243】

そして、浸漬露光は、ニコン社作成の実験装置を用いて、プリズムとパーフルオロトリプロピルアミンからなるフッ素系溶媒と 193 nm の 2 本の光束干渉による実験 (二光束干渉実験) を行った。同様の方法は、前記非特許文献 2 にも開示されており、実験室レベルで簡易に L & S パターンが得られる方法として公知である。

【0244】

本実施例 5 における浸漬露光においては、保護膜上面とプリズム下面との間に浸漬溶媒として、上記フッ素系溶媒層を形成した。

なお、露光量は、L & S パターンが安定して得られる露光量を選択し、マスクを介して露光した後、上記フッ素系溶媒を拭き取り、次に 115°C で 90 秒間の条件で PEB 処理した。その後、さらに 23°C にて 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 60 秒間現像処理を行った。

【0245】

その結果、90 nm のライアンドスペース (1 : 1) が得られていることがわかった。また、その際の感度は $10.4 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ そのパターン形状は、矩形状の良好なものであった。

【0246】

(実施例 6)

実施例 5 において、レジスト膜厚を 102 nm から 125 nm に変えた以外は、実施例 4 と同様にして、二光束干渉実験によるパターン形成を行った。

【0247】

その結果、65 nm のライアンドスペース (1 : 1) が得られていることがわかった。また、その際の感度は $7.3 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ そのパターン形状は矩形状の非常に良好なものであった。

【0248】

(実施例 7)

実施例 6 において使用したポジ型レジスト組成物を、下記の樹脂成分、酸発生剤、および含窒素有機化合物を有機溶剤に均一に溶解したポジ型レジスト組成物に変更した。また、プレバーク温度を 125°C とし、レジスト膜厚を 95 nm に変えた以外は、実施例 6 と

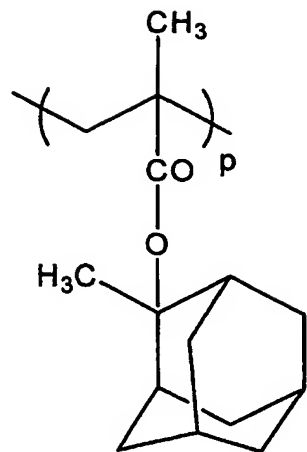
同様にして、二光束干渉実験によるパターン形成を行った。

【 0 2 4 9 】

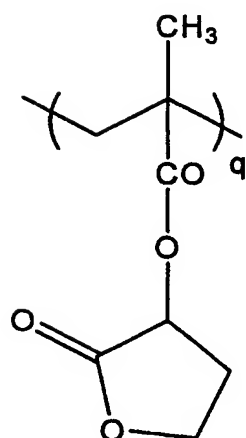
前記ポジ型レジスト組成物の樹脂成分としては、以下、一般式 (5 0) 、 (5 1) 、 (5 2) に示した 3 種の構成単位からなるメタクリル酸エステル・アクリル酸エステルの共重合体 1 0 0 質量部を用いた。樹脂成分の調製に用いた各構成単位の p 、 q 、 r の比は、 $p = 5 0$ モル % 、 $q = 3 0$ モル % 、 $r = 2 0$ モル % とした。調製した樹脂成分の質量平均分子量は 1 0 0 0 0 であった。

【 0 2 5 0 】

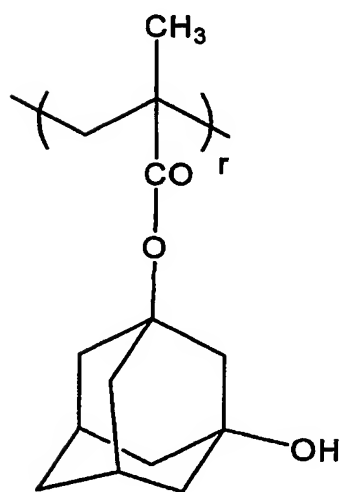
【化 26】



(50)



(51)



(52)

【0251】

酸発生剤としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 3.5 質量部と、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 1.0 質量部を用いた。また、有機溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルの混合溶媒 1900 質量部との混合溶媒（質量比 6 : 4

)を用いた。さらに、前記含窒素有機化合物としては、トリエタノールアミン0.3質量部を用いた。

【0252】

その結果、90 nmのライアンドスペース(1:1)が得られていることがわかった。また、その際の感度は14.8 mJ/cm²そのパターン形状は、矩形状の良好なものであった。

(比較例1)

実施例1のポジ型レジスト組成物において用いた一般式(46)および(47)で表される樹脂成分100重量部、酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートを2.0重量部、アミン類であるトリドデシルアミンを0.6重量部、固形分濃度が8.5重量%のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液となるよう溶解させて、均一な溶液として、ポジ型レジスト組成物を得た。

【0253】

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物を用いて、レジストパターンの形成を行った。まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名、シプレー社製)を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82 nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物をスピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で95℃、90秒間プレバークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚102 nmのレジスト層を形成した。

【0254】

そして、浸漬露光は、ニコン社作成の実験装置を用いて、プリズムとパーフルオロトリプロピルアミンからなるフッ素系溶媒と193 nmの2本の光束干渉による実験(二光束干渉実験)を行った。同様の方法は、前記非特許文献2にも開示されており、実験室レベルで簡易にL&Sパターンが得られる方法として公知である。

【0255】

本比較例1における浸漬露光においては、保護膜上面とプリズム下面との間に浸漬溶媒として、上記フッ素系溶媒層を形成した。

なお、露光量は、L&Sパターンが安定して得られる露光量を選択し、マスクを介して露光した後、上記フッ素系溶媒を拭き取り、次に115℃で90秒間の条件でPEB処理した。その後、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像処理を行った。

【0256】

その結果、65 nmのライアンドスペース(1:1)が得られていることがわかった。また、その際の感度は11.3 mJ/cm²であり、そのパターン形状は、良好なものであったが、ややT-トップ形状であった。

【0257】

評価試験3

(実施例8)

実施例1における液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料を用いて、クォーツ基板上に回転塗布し、60℃で60秒間加熱し膜厚40 nmのレジスト保護膜を設けた。これを未露光保護膜という。他方、上記レジスト保護膜に対して露光装置NSR-S302B(ニコン社製、NA(開口数)=0.60, σ =0.75)により、ArFエキシマレーザー(193 nm)を用いて目視で確認できる大面積(約10 mm²)領域を露光した。なお露光量は40 mJ/cm²であった。これを露光保護膜という。

【0258】

次いで、上記未露光塗膜と露光塗膜をパーフルオロ(2-ブチルーテトラヒドロフラン)に液浸し、液浸した状態で水晶天秤(Quartz Crystal Microbalance)を用いた膜厚測定器であるRDA-QZ3(リソテックジャパン社製)により、測定時間を60秒間とし、両塗膜の膜厚の変化を測定した。

【0259】

クォーツ基板の周波数変動を測定し、得られたデータは、付属の解析ソフトにて処理を行った。試料における、露光・未露光での膜厚変動の違いを明らかにするため、液浸時間 0 秒を基準とし、初期膜厚より薄くなれば負の値を、厚くなれば正の値を示すこととした。現在シミュレーションされているイマージョンスキナ実機における、1 ショット露光するために必要な時間が 10 秒程度であるため、この 10 秒間の膜厚変動値を数値化した。

【0260】

その結果、未露光保護膜の最大変動値 (10 s) は、 -2.75 nm 、一方、露光保護膜の最大変動値 (10 s) は、 2.09 であり、双方とも良好な結果が得られた。なお、本実験法において、保護膜の増減が $\pm 5 \text{ nm}$ 以内であれば良好な結果とされている。

【0261】

(実験例 9)

液浸液を、パーフルオロトリプロピルアミンを用いたこと以外は、実験例 8 と同様にして行なった。その結果、未露光保護膜の最大変動値 (10 s) は、 2.22 nm 、一方、露光保護膜の最大変動値 (10 s) は、 0.51 であり、双方とも良好な結果が得られた。

【0262】

(実施例 10)

実施例 1 で用いた液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料において、モノエタノールアミンを減量して、pH が 2.77 の同材料を調製した。次いで、この pH 2.77 のレジスト保護膜形成用材料を用いた以外は上述の実施例 4 と同様にして得た 130 nm のラインアンドスペースが $1:1$ となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、このパターンプロファイルはパターン膜減りの小さい良好なものであり、ゆらぎ等は全く観察されなかった。また、露光感度 (E s i z e) は、 13.16 mJ/cm^2 であり、通常のドライプロセスにおける感度に対する変化量は 1.0% でフッ素系液体を滴下していない場合との差は小さいものであった。

【産業上の利用可能性】

【0263】

以上のように、本発明の液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料は、液浸露光プロセスに有用であり、特に、非水性液体を介してレジスト膜へ選択的に光を照射する液浸露光プロセスに適している。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 高透明性及び高屈折率を有するフッ素系液体に代表される非水性液体を用いた、液浸露光プロセスに用いて好適な液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料を提供する。

【解決手段】 水溶性及びアルカリ可溶性膜形成成分から選ばれる少なくとも1種を含有させ、液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料を構成する。前記液浸露光プロセスが、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気より屈折率の大きい所定厚さの前記非水性液体を介在させた状態で、前記レジスト膜を露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる構成であることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 5 6 9 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 0 2 3 9]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地
氏 名	東京応化工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.